This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

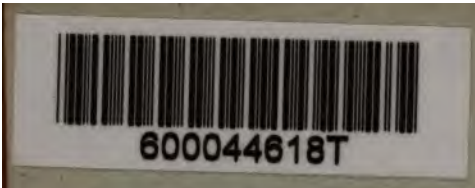
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`


600044618T

19391 e. 34

A. M. S
Buch- und
in
unter den

Das Verhältnifs

der

chemischen Verwandtschaft

zur

galvanischen Elektricität,

in Versuchen dargestellt

von

N. W. Fischer,

Dr. der Medicin und Philos. O. Oe. Professor der Chemie an der Universität zu Breslau, mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitglied.

Berlin, 1830.

In der Schlesinger'schen Buch- und Musikhandlung.

D.

Audiatur et altera pars.

BODLEIAN LIBRARY
28
APR
1922
OXFORD.

Dem

Königl. Wirklichen Geheimen Staatsminister des Innern,
des schwarzen Adler-Orden so wie mehrerer hoher Orden
Ritter etc. etc.

Freiherrn v. Schuckmann

Excellenz

in tiefster Ehrfurcht

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorwort

Indem ich hiermit, meine vieljährigen Untersuchungen über das Verhältnifs des chemischen Processes zur galvanischen Elektricität öffentlich bekannt mache, mufs ich in Betreff des aufgestellten Endresultats, nach welchem die galvanische Elektricität aufser der Wasserzersetzung keine andere chemische Wirkung an und für sich hervor zu bringen vermag, um so mehr auf nachsichtige Beurtheilung rechnen, als ich es eben nur als einen Versuch zu betrachten wünsche, die angegebenen Erscheinungen nach einer Ansicht zu erklären, welche der herrschenden ganz entgegengesetzt ist. Ein Versuch, welcher, so wenig entscheidend er auch ist — da er ja die ausge-

zeichneteste chemische Wirkung, nämlich die Wasserzersetzung, als das Produkt der Elektricität anerkennen mufs — dennoch, wie ich glaube, nicht ganz ohne Nutzen für die Wissenschaft sein wird.

Ueber die drei Abhandlungen dieser Schrift, welche ungeachtet des verschiedenen Inhalts dennoch einen und denselben Zweck haben: das bezeichnete Verhältnifs auszumitteln, ist in der Einleitung zur dritten Abhandlung die nöthige Erörterung gegeben. Nur in Hinsicht der zweiten Abhandlung über die Metallreduction etc. mufs ich noch bemerken, dafs ich zwar nicht den Vorwurf erwarte, die einzelnen Umstände, welche auf die Reduction von Einfluſs sind, nicht gehörig berücksichtigt zu haben, wohl aber den entgegengesetzten, zu sehr ins Detail gegangen zu sein, da der Nutzen weder in wissenschaftlicher noch in praktischer Hinsicht einzusehen ist, den die Angaben über die oft unbedeutenden Modificationen, die hier statt finden, haben können, ein Vorwurf den ich um so weniger mit Stillschweigen übergehen kann, als ich ihn mir selbst im Verlaufe dieser Untersuchung nicht selten gemacht habe

Zu meiner Vertheidigung glaube ich anführen zu dürfen, dafs dieses Detail gröstentheils zur Bestätigung dessen, was in dieser Abhandlung als allgemeine Regel über die Verwandtschafts-Momente der Untersuchung selbst vorausgeschickt worden ist, dienen soll, dann aber wird auch umgekehrt durch dieses Detail das eigenthümliche Verwandtschaftsverhältnifs mancher Körper dargethan, welches man früher nicht kannte, wie z. B. zwischen den Superoxyden des Mangans und des Blei's, wie es sich aus dem Verhalten des Mangans zu essigsaurem Bleioxyd ergiebt.

Ausgenommen bei den wenigen Metallen welche ich nicht in ganz reinem Zustande anwandte, wie bei Uran, Kobalt und Mangan glaube ich werden meine Angaben über die stattfindende und nicht stattfindende Reduction bei allen andern Metallen als richtig befunden werden, vorausgesetzt, dafs bei einer etwaigen Prüfung die Umstände genau berücksichtigt werden, welche ich angegeben habe.

In Betreff mehrerer einzelner Beobachtungen in der dritten Abhandlung und namentlich der über das Verhalten des Blei's zum Wasser

und mehrerer Metalle zu den Säuren, in wie fern dabei Luftentwickelung statt findet, mufs ich noch, nicht sowohl um meine Priorität darzuthun, als vielmehr um den Verdacht abzuwenden, als wenn ich sie unrechtmäfsiger Weise andern entziehen wollte, bemerken: dafs ich diese Abschnitte zu Ende des J. 1828 in der schlesischen vaterl. Gesellschaft vorgelesen habe (S. 1 und 2 Bulletin der naturw. Section der schles. Ges. f. v. Kultur vom J. 1829).

Breslau, den 4. März 1830.

Inhalt.

	Seite
I. Kritische Untersuchung einiger Erscheinungen welche als Wirkung der galvanischen Action erklärt worden sind, im Allgemeinen, und über Metallreduction auf nassem Wege ins Besondere.	1 - 74
Einleitung	1 - 7
1. Abschnitt. Ueber die Wirkung des Zink's auf die Pflanzenfarben.	7 - 18
2. Abschnitt. Ueber die Reduction einer Metall-Auflösung durch ein anderes Metall.	18 - 28
3. Abschnitt. Von der regulinischen Ausscheidung der Metalle aus ihren Auflösungen durch ein und dasselbe Metall, welches sowohl in der Auflösung enthalten ist, als auch mit ihr in Berührung gebracht wird.	28 - 43
4. Abschnitt. Von den Bedingungen unter welchem Metallreductionen durch Einwirkung einer einfachen galvanischen Kette aus zwei festen und einem flüssigen erfolgen können.	44 - 61
Schluss. Ueber die Bedeutung der chemischen Verwandtschaft.	61 - 68
Nachträgliche Bemerkungen veranlafst durch Pfaff etc.	69 - 74
II. Systematische Darstellung aller Metalle in wie fern sie aus ihren Verbindungen auf nassen Wege reducirt werden, oder umgekehrt die Reduction anderer Metalle zu bewirken im Stande sind.	77 - 144
Allgemeine Gesichtspunkte über die Umstände, welche auf diese Wiederherstellung von Einfluss sind.	77 - 95
I. Die Wiederherstellung des Goldes.	95 - 102
II. - - des Platins.	102 - 105
III. - - des Osmiums.	105 - 106
IV. - - des Iridium.	106 - 107
V. - - des Rhodium.	107 - 109
VI. - - des Palladium.	109 - 110
VII. - - des Silbers.	110 - 124
VIII. - - des Tellurs.	124 - 125
IX. - - des Quecksilbers.	125 - 128
X. - - des Arseniks	128 - 130
XI. - - des Antimons	130 - 131
XII. - - des Kupfers	131 - 136
XIII. - - des Wismuths	136 - 137
XIV. - - des Blei's	137 - 139
XV. - - des Zinn's	139 - 140

Seite.
XVI. die Wiederherstellung des Nickels . . . . . 140 - 141
XVII. - - des Eisens . . . . . — 141
XVIII. - - des Kadmiums das.
Die Hauptresultat dieser Untersuchung . . . 142 - 144
III. Die chemische Verwandtschaft und die galvanische Elektricität in ihren wechselseitigen Einflüssen dargestellt. . . . . 145 - 227
Einleitung. . . . . 147 - 159
1. Abschnitt. Ueber das Verhalten der Metalle unter Wasser und wässerigen Flüssigkeiten etc. 160 - 167
2. Abschnitt Verhalten der Metalle zu den Säuren. 167 - 191
1. Verhalten zur Salzsäure . . . . . 168 - 170
2. - - Salpetersäure . . . . . 170 - 174
3. - - conc. Schwefelsäure . . . . . 174 - 175
4. - - Phosphorsäure . . . . . 175.
5. - - Essigsäure das.
Verhalten der Metalle zu den Säuren, wenn sie mit einem mehr negativen, zu einer galvanischen Kette verbunden sind . . . . . 176 - 182
Ergebnifs dieser Versuche . . . . . 183 - 191
3. Abschnitt. Ueber Metallreduction durch einfache Ketten . . . . . 191 - 216
A. Ketten ohne Zwischenraum . . . . . 191 - 193
B. Ketten mit Zwischenraum . . . . . 193 - 194.
C. Ketten mit Zwischenraum bei welchen die beiden Enden der Metalle nicht durch Körper, welche ein Durchströmen der Flüssigkeit gestatten, sondern durch einem Metallbogen verbunden sind. . . . . 194 - 200
D. Ketten, bei welchen der homogene Bogen, der die Flüssigkeiten verbindet, ein Metall ist, welches die angewandte Metallauflösung selbst zu reduciren vermag, oder überhaupt von der Flüssigkeit stark angegriffen wird. 200 - 205
die Theorie dieser Erscheinungen . . . 205 - 216
4. Abschnitt. Ueber die chemische Wirkung der galvanischen Säule . . . . . 217 - 227
1. Ueber die Wirkung einer sehr kleinen Säule 219 - 222
2. Ueber die Wirkung starker galvanischer Säulen 222 - 227
A. Auf wässrige Auflösungen der Metallsalze. 221 - 223
B. Auf weingeistige Auflösungen der Metallsalze das.
C. Auf flüssige wasserfreie Salze 224
Ergebnifs dieser Versuche 225
Schlufs. . . . . 226 - 227
Anhang. Ueber die Nutzanwendung des Galvanismus zu praktischen Zwecken. . . . . 228 - 238
1. Ueber die Reduction ganz geringer Mengen von Metallen . . . . . 228 - 233
2. Ueber die Darstellung der Metalllegirungen 233 - 236
3. Ueber die Anwendung des Galvanismus zur Prüfung der Reinheit der Metallsalze . 236 - 238

I.

Kritische

Untersuchung einiger Erscheinungen,

welche

als Wirkung der galvanischen Action erklärt worden sind im Allgemeinen, und über Metallreduction auf nassem Wege ins Besondere.

Der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin eingesandt und in derselben vorgelesen den 13ten Julius 1815.

Einleitung.

Unser Streben nach Erkenntnifs der Natur offenbart sich auf zweifache Weise; erstens in dem treuen und unbefangenen Beobachten der Naturerscheinungen selbst und in dem schöpferischen Hervorrufen derselben durch das Experiment, zur Ausmittelung der nähern Bedingungen ihres Seyns, und zweitens in dem Zusammenfassen ganzer Gruppen dieser Erscheinungen unter einen allgemeinen Gesichtspunkt, und dem Unterwerfen derselben unter ein gemeinschaftliches Gesetz. Wir wollen jene die rein empirische, diese die speculative Richtung der Naturforschung nennen. Soll jedoch das ganze Streben nicht zwecklos seyn, soll es zu einer Naturwissenschaft führen: so müssen beide Richtungen vereint werden, und zwar nicht blos im Allgemeinen und in der Gesammtheit der Naturforscher als solcher, sondern in jedem Individuum derselben; weil nur derjenige, welcher von einem Gesetze geleitet wird, einzelne Erscheinungen und ihre Bedingungen mit Erfolg und Nutzen beobachten wird, und auf der andern Seite nur derjenige wahrhaft höhere Ansichten von der Natur geben kann, welcher von der Erfahrung jeder einzelnen Erscheinung ausgeht. Ohne das wechselseitige Ineinandergreifen beider Richtungen zerfällt das Bemühen des Experimentators in Spielereien, das des Philosophen in leere Hirngespinste.

Mit der Erweiterung und Vervollkommnung der Wissenschaften bekömmt, wie natürlich, jene speculative Richtung die Oberhand, und zwar nicht nur in der Gesammtheit der Naturforscher, sondern in jedem einzelnen derselben. Das Anwenden seiner Bemühungen auf das bloſse Experimentiren und Beobachten der Erscheinungen verschmähend, strebt ein Jeder, wenn auch nicht selbst ein neues System der Naturwissenschaft zu schaffen, so doch wenigstens an einem vorhandenen thätig mit zu arbeiten. Daher die an sich auffallende Erscheinung, daſs in unserer Zeit, wo die Naturwissenschaft, wie nicht zu leugnen, auf einer hohen Stufe der Vollkommenheit steht, und in der sich der Gegensatz von Empirie und Speculation so hart und gehässig ausgesprochen hat, viele Gegner der Naturphilosophie weit mehr Hypothesen und unbegründete Gesetze aufstellten, als die sogenannten Naturphilosophen selbst. Soll indessen die Wissenschaft wahrhaft fortschreiten: so müssen wir in dem Maſse, als der menschliche Geist sich mehr zu dem Gesetze der Erscheinungen, als zu deren Beobachtung hingezogen fühlt, auch unsere Aufmerksamkeit mit gedoppelter Strenge auf das Besondere jeder einzelnen Erscheinung richten, damit nicht nach äuſserer Aehnlichkeit und andern Scheingründen, Wirkungen ganz verschiedener Natur einer und derselben Ursache zugeschrieben werden. Denn so gleichgültig auch eine solche falsche Zusammenstellung an und für sich seyn dürfte, so wenig bleibt sie es, wenn man den Einfluſs betrachtet, den sie oft auf die Richtung der fernern Bearbeitung einzelner Gebiete der Wissenschaft ausübt.

Die kurze Geschichte des Galvanismus liefert mehrere Beispiele dieser Art, von denen ich nur die Ansicht Ritter's, den Galvanismus mit dem Magnetismus in eins zusammen zu schmelzen, erwähnen

will, welcher Irrthum von Erman so musterhaft dargethan und beseitigt worden ist.

Die verschiedenen Theorien, welche über die Natur des Galvanismus herrschen, und namentlich sowohl die beiden entgegengesetzten Ansichten, nach welchen entweder erstens die elektrische Spannung, welche bei Berührung der beiden heterogenen Körper einer Klasse entsteht, als die alleinige Ursache und als das ursprünglich Thätige bei dem galvanischen Prozesse, jede Wirkung aber, so wie die in der Kette selbst vorgehende Oxydation, als Produkt und Folge betrachtet wird; oder umgekehrt zweitens, die Oxydation, welche in der Kette zwischen den Gliedern beider Klassen der Leiter eintritt, als die erste und alleinige Ursache des galvanischen Prozesses gesetzt, und zum Erklärungsprinzipe aller Wirkungen wird; sowohl diese Theorien, als auch jene dritte, welche diese entgegengesetzten Ansichten vereinigt, indem sie den galvanischen Prozefs als identisch mit dem chemischen betrachtet; die eine wie die andere scheinen zu mehreren ungegründeten Behauptungen Veranlassung gegeben zu haben. Denn je nachdem man sich für diese oder jene der streitenden Partheien erklärte, glaubte man auch in jedem chemischen Prozefse die Bedingungen zu einer galvanischen Kette zu sehen, oder umgekehrt bei jeder galvanischen Action den Oxydationsprozefs voraussetzen zu müssen; oder endlich, man hielt sich für befugt, in jeder galvanischen oder chemischen Wirkung beide, den galvanischen wie den chemischen Prozefs, nachzuweisen.

Ich kann nun um so weniger in diesen Streit unmittelbar eingehen, als er in der That kaum zu entscheiden ist. Denn die Vertheidiger der einen wie der andern Ansicht werden nie darum verlegen seyn, jeder galvanischen Action eine, wenn auch nur unbedeutende, in keinem Producte sich darstellende,

nicht wahrnehmbare Oxydation unterzulegen, und umgekehrt, bei jeder chemischen Action eine, wenn auch durch keine Erscheinung wahrzunehmende galvanische Kette wirken zu lassen. Auch werden sie nie in Verlegenheit seyn, die drei Glieder nachzuweisen, die zur Bildung einer galvanischen Kette erforderlich sind, indem ihnen immer der Ausweg offen bleibt, die beiden überall vorhandenen Elemente, nämlich Luft und Wasser, zu Hülfe zu nehmen, um das fehlende Glied zu ersetzen; sie werden auch wohl nicht einmal anstehn, Substanzen als Glieder dieser Kette anzunehmen, welche sonst den Galvanismus nicht zu erzeugen und zu leiten vermögen, ja selbst Substanzen, welche hemmend und vernichtend dagegen wirken.

Uebrigens scheint mir die Entscheidung dieses Streites, wenn er mit den angegeben Waffen geführt wird, für die Wissenschaft selbst von wenig Bedeutung zu seyn, und dem Chemiker kann es eben so gleichgültig seyn, wenn bei dem chemischen Prozefse aufser der chemischen Verwandschaft auch eine unbemerkbare galvanische Thätigkeit als mitwirkend vorausgesetzt wird, als es dem Elektriker ist, wenn man bei dem elektrischen Prozefse eine nicht wahrzunehmende Oxydation als begleitend annimmt. Die sehr wahrscheinliche Ansicht hingegen, nach welcher die chemische Verwandtschaft als gegründet auf dem elektrischen Gegensatze der Körper betrachtet wird, ist, wie ich glaube, von den aufgestellten Theorien ganz unabhängig.

Diese Abhandlung selbst zerfällt, nach den Gegenständen der Untersuchung, in vier Abschnitte, von denen der erste die Erscheinungen, welche Jäger bei Einwirkung des oxydirenden Zinks auf Pflanzenfarben beobachtet hat*), näher prüfen soll,

*) Gilbert's Annalen der Physik Bd. XI. S. 288.

da diese von Vielen als die Basis der Oxydationstheorie des Galvanismus angesehen werden. Der zweite Abschnitt soll der Untersuchung der Metallreductionen gewidmet seyn, die man bis jetzt aus der nähern Verwandschaft zum Sauerstoff zwischen dem Reducirenden und Aufgelösten zu erklären suchte, in neuerer Zeit aber als die Wirkung einer galvanischen Kette betrachtet hat; worauf dann im dritten Abschnitte eine nähere Beleuchtung derjenigen Metallreductionen folgen wird, die als Wirkung einer galvanischen Kette aus zweien Leitern zweiter und einem Leiter erster Klasse erklärt worden sind, wovon uns Buchholz die ersten und glänzendsten Erscheinungen mit dem salzsauren Zinn bezeichnet hat. Die genauere Erforschung der Umstände, unter welchen Metallreductionen durch galvanische Ketten von zweien festen und einem flüssigen Körper hervorgebracht werden, soll in dem vierten Abschnitte das Ganze beschliefsen.

Erster Abschnitt.

Ueber die Wirkung des Zinks auf die Pflanzenfarben.

Die Versuche von Jäger sind im Wesentlichen folgende:

1. Wird ein benetztes Kurkumapapier auf eine Zinkplatte gelegt: so erhält es orangerothe Flecken, mit gelben unveränderten Zwischenräumen. Die gefärbten Flecke entsprechen den blank gebliebenen, nicht oxydirten Stellen des Zinks, so wie die unverändert gebliebenen den oxydirten Stellen des Zinks.

Diese Farbenveränderung des Kurkumapapiers ist genau dieselbe, welche ein schwaches Laugensalz erzeugt.

2. Auf Lakmuspapier hingegen entstehen unter diesen Umständen rothe Flecke mit unveränderten Zwischenräumen, welche den gelbgebliebenen Stellen des Kurkumapapiers und den oxydirten des Zinks entsprechen. Doch ist auf Lakmus die Wirkung weit schwächer als auf Kurkuma.
3. Beide Farbenveränderungen entstehen zu gleicher Zeit, wenn man auf eine Zinkplatte Lakmus- und Kurkumapapier übereinander, und zur Verhütung, dafs die Farben nicht zusammenfliefsen, weifses Papier dazwischen legt. Man sieht dann besonders deutlich, dafs die rothen Flecke des Lakmuspapiers genau die Stelle und Figur der gelb gebliebenen des Kurkumapapiers und der oxydirten des Zinks haben, so wie die unverändert gebliebenen Stellen des Lakmuspapiers genau den gerötheten des Kurkumapapiers und den blank gebliebenen des Zinks entsprechen.

Hierdurch nun sieht sich Jäger zu dem Schlusse berechtigt, dafs bei der Oxydation des Zinks sich zugleich eine Säure und ein Laugensalz an verschiedenen neben und zwischen einander liegenden Stellen bilden, und zwar die Säure wahrscheinlich da, wo der Zink oxydirt wird.

Dafs die organische Substanz der Pflanzenfarben oder des Papiers keinen Einfluſs auf diese Erscheinung habe, sucht der Verfasser durch mehrere Versuche zu beweisen, worunter wir den neunten als den überzeugendsten anführen wollen, nach welchem eine Zinkstange dem reinen Wasser, mit welchem es in verschlossenen Gefäfsen lange Zeit in Berührung war, die Eigenschaft mittheilt, den Aufgufs der Herbstrose grünlich zu färben. Wenn nun in diesem

Falle nur die alkalische Wirkung, nie aber die der Säure, zum Vorschein kommt, so sucht dies Jäger dadurch zu erklären, dafs die in geringer Menge entwickelte Säure (denn in der That ist die Reduction der Säure in 2 und 3 weit schwächer als die alkalische) in einem Fluido, das allen in ihm enthaltenen Stoffen eine freie Bewegung gestattet, von dem Laugensalze gesättigt wird, und nun blofs der Ueberschufs des letztern sichtlich reagirt.

Nachdem Jäger ferner angegeben hat, dafs von allen diesen Wirkungen des Zinks auf die gefärbten Papiere sich auch nicht eine Spur zeige, wenn man das Gold auf dieselbe Weise mit ihnen in Berührung bringt, so wird im zehnten Versuche folgendes dargethan. Wenn auf eine Zinkplatte nasses Lakmus- und Kurkumapapier über einander geschichtet, und auf das letzte Papier ein Goldstück gelegt wird, welches in metallischer Berührung mit dem Zinke steht, „so entsteht auf dem Kurkumapapier ein hochrother „Rand um das Goldstück herum, und die ganze Flä„che unter dem Goldstücke wird erst hochroth, dann „weifs und völlig farbenlos. Zugleich entsteht auf „dem Lakmuspapier ein rother dem Goldstücke ent„sprechender Discus. Legt man umgekehrt das Kur„kumapapier auf das Zink und das Lakmuspapier „unter das Gold, so wird ersteres beinahe gar nicht, „wenigstens nicht in der Mitte gefärbt und letzteres „bekömmt einen weifsblauen Discus und höchstens „an den Ecken einige rothe Flecken. — — — Die „Fläche des Zinks wird bei diesen Versuchen ohne „Schlangenfiguren zusammenhängend und gleichför„mig oxydirt.“ Weiterhin zeigte ihm sein sechszehnter Versuch, dafs, wenn Gold und Zink, zwischen welchen nasse Papiere auf die im zehnten Versuche angegebene Weise liegen, nicht mit einander metallisch verbunden sind, die bei diesem Versuche

wahrgenommenen Erscheinungen auch nicht erfolgen, und überhaupt selten andere, als die das Zink für sich giebt.

Da nun aus diesen Versuchen das Entstehen zweier verschiedener in ihren chemischen Reactionen kenntlicher Stoffe bewiesen ist, die unter und neben einander auf der Fläche des mit dem feuchten Körper in Berührung stehenden Zinks sich bilden, und Voltas Versuche zeigen, dafs zu gleicher Zeit zweierlei Electricitätszustände bei dieser Einwirkung des Metalls auf den feuchten Körper entstehen — denn er fand das befeuchtete Zink negativ elektrisch, und nirgends entsteht die eine Elektricität ohne die andere — so glaubt sich Jäger zu der Hypothese berechtigt, dafs „die in dem Contact des Zinks mit „dem feuchten Körper entstehenden Electricitäten „aus dem letztern einen sauern und einen alkalischen „Stoff abtrennen, deren einer in der positiven Elek„tricität aufgelöst wird, indessen sich der andere mit „der negativen verbindet.“ Diesen elektrischen Auflösungen werden alsdann mehrere hypothetische Eigenschaften zugeschrieben, wodurch endlich eine genügende Erklärung der angegebenen Wirkungen der Zinkgoldkette sich ergeben soll.

Wir übergehen dies Alles mit Stillschweigen, weil das bereits angeführte, verbunden mit den darzustellenden Versuchen, vollkommen hinreichend seyn wird, die gänzliche Grundlosigkeit dieser Ansicht darzuthun*).

Wenn wir auf den Grund sehen, durch welchen Jäger zur Annahme der aufgestellten Hypothese und zu deren noch weiterer Entwickelung sich bewogen

*) Es war mir eine sehr erfreuliche Erscheinung, dafs Jäger in einem in den letzten Heften der Gilbertschen Annalen erschienenen Aufsatz, über trockene Säuren, dieses von ihm entworfene *hypothetische* Gebäude selbst aufgegeben zu haben scheint.

fühlte: so finden wir ihn einzig und allein darin, dafs eine alkalische und eine saure Substanz zugleich, und scheinbar von einem Körper erzeugt werden, ohne dafs beide im Stande sind, sich zu verbinden, und beide Farbenveränderungen oder wenigstens eine derselben aufzuheben; gesetzt nämlich, dafs die Säure oder das Laugensalz in gröfserer Quantität zugegen wäre, als zur blofsen Neutralisation erforderlich ist. Denn wäre entweder nur das Lakmuspapier geröthet oder das Kurkumapapier gebräunt worden: so würde Jeder diese Erscheinung dem durch Einwirkung des Wassers sich bildenden Zinkoxyde zugeschrieben haben, welches in dem einen Falle die Natur eines schwachen Laugensalzes, in dem andern die einer schwachen Säure verrathen hätte; wovon das eine wie das andere mit unsern bisherigen Kenntnissen von den Metalloxyden sehr wohl übereinstimmen würde. Dafs aber das erzeugte Oxyd die entgegengesetzte Natur einer Säure und eines Laugensalzes habe, betrachtet man als unmöglich*); man müfste demnach eines von beiden von dem organischen Körper, dem Papier oder der farbigen Substanz herleiten; dagegen nun spricht der Versuch, nach welchem Zink dem reinen Wasser dieselbe Eigenschaft mittheilt**); daher sah Jäger sich be-

---

*) Obgleich ein Beispiel dieser Art schon längst bekannt ist, nämlich die Auflösung des weifsen Arsenikoxyds im Wasser, welche die Lakmustinktur röthet und den Veilchensyrup grün färbt. Gewifs wird dies auch mit mehreren Körpern der Fall seyn wenn sie in dieser Hinsicht näher geprüft werden.

**) Streng genommen wird nach Jäger in diesem Falle dem Wasser nur eine alkalische Eigenschaft mitgetheilt, aber wir wollen die Voraussetzung desselben als richtig annehmen, dafs die zugleich entstehende schwache Säure von dem Laugensalze neutralisirt und vernichtet wird, und dafs nur das letztere, in so weit von demselben Ueberschufs vorhanden ist, sich wirksam zeigt.

wogen, das Zinkoxyd ganz unbeachtet zu lassen, und zu den sich entwickelnden zweien Elektricitäten seine Zuflucht zu nehmen.

Aus Versuchen, welche ich über die Farbenveränderungen angestellt habe, haben sich folgende Resultate ergeben.

1. Feuchtes Lakmus- und Kurkumapapier erleiden, auf Zink gelegt, genau die von Jäger angegebenen Veränderungen. Dagegen bleiben sie unverändert auf Platin, Gold, Silber, Kupfer*), Zinn und Blei; nur Eisen bringt eine ähnliche Färbung hervor.
2. So bedeutend und unbezweifelt aber auch die Wirkung beim Kurkumapapier ist: so schwach und unsicher ist sie beim Lakmuspapier. Denn nach der verschiedenen Beschaffenheit desselben erscheinen oft die rothen Flecken nicht anders, als ob an diesen Stellen die Farbe gleichsam abgespült worden wäre, indefs an den andern Stellen das Blau weit gesättigter geworden ist, als es vor der Einwirkung des Zinks war. Ja, wenn das Lakmuspapier schwach geröthet angewendet wird, so bleiben nicht nur die rothen Flecken ganz weg, und es kommen blaue zum Vorschein (welches auch Jäger a. a. O. S. 294 beobachtet hat), sondern aufser diesen blauen Flecken verlieren auch die andern Stellen von ihrer rothen Farbe, und nähern sich der blauen, so dafs in vielen Fällen das Lakmuspapier statt

*) Wenn die Verdünstung des nassen Kurkumapapiers sehr langsam geschieht, dann wird es durch das Kupfer etwas bräunlich gefärbt, aber nicht fleckenweise, sondern gleichförmig auf der ganzen Oberfläche, wie auch Berzelius beobachtet hat. S. Gilbert's Annalen Bd. 27. S. 318. Noch deutlicher ist die alkalische Wirkung des Kupfers auf Papier, das mit Herbstrose-infusum gefärbt ist, welches überhaupt ein sehr empfindliches *Reagens* auf Laugensalz ist.

der Wirkung einer Säure nun die eines Laugensalzes anzeigt.

3. Wird Zink in Wasser gesetzt: so erhält das letztere nach einiger Zeit die Eigenschaft, als eine schwache Säure zu wirken, indem es das Lakmuspapier schwach röthet; nach längerer Zeit hingegen wirkt das Wasser wie eine schwache Laugensalzauflösung*), indem es das gerötheten Lakmuspapier blau und das Herbstrosenpapier grün färbt. Auf Kurkumapapier bringt es jedoch keine Veränderung hervor.
4. Das Zinkoxyd löst sich in geringer Menge im Wasser auf, und theilt demselben die angegebene schwache alkalische Eigenschaft mit.
5. Zinkoxyd unmittelbar mit dem nassen gefärbten Papier in Berührung gebracht, wirkt stark alkalisch. Es verwandelt nämlich die blaue Farbe des Herbstrosenaufgusses in die grüne, die des Kurkumapapiers in die röthlich braune, und die des gerötheten Lakmuspapiers in die blaue.
6. Diese alkalische Wirkung des Oxyd ist demnach weit stärker als die des Wassers, worauf Zink gewirkt hat, oder worin etwas Zinkoxyd aufgelöst ist.

Aus diesem Allen glauben wir uns zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Farbenveränderungen,

---

*) Diese auflösende Wirkung des Wassers auf den Zink äufsert sich sehr sichtbar dadurch, dafs es an einzelnen aus einander liegenden Stellen angefressen wird, und das gebildete Oxyd sich als ein weifser Kranz um die angefressenen schwarz erscheinenden Punkte anlegt.

Uebrigens mufs auch angeführt werden, dafs ich zu diesem Versuche gewöhnliches destillirtes Wasser genommen habe, ohne es vorher auszukochen, (weil es auch in dieser Art mit den gefärbten Papieren auf das Zink angewendet wird) woher es wohl kommen mag, dafs ich die Wirkung einer schwachen Säure bemerkt habe, welche Jäger niemals gefunden zu haben angiebt.

welche das Zink hervorbringt, gröfstentheils und wesentlich von dem gebildeten Oxyde herrühren. Die (scheinbare) Röthung des Lakmuspapiers aber hat, so wie die fleckenweise Färbung der beiden gefärbten Papiere, und das scheinbare Nebeneinanderbestehen einer alkalischen und sauren Substanz, ohne eintretende Neutralisation, einzig und allein in dem verschiedenartigen und nicht gleichzeitigen Verdünsten und Trocknen der verschiedenen Stellen des Papiers seinen Grund. Die Sache verhält sich nämlich so. Durch die mehr oder weniger unebene Fläche des Zinks*) und des nassen Papiers legt sich das letztere an der einen Stelle mehr als an der andern an; das Zink wird daher an der einen auch früher oxydirt als an der andern. Durch diese Bildung des Oxyds nimmt auch die Adhäsion des Papiers an diesen Stellen immer mehr zu, während es an den übrigen Stellen sich immer mehr von dem Zink gleichsam ablöst. Das gebildete Zinkoxyd wirkt nun alkalisch, aber die Wirkung äufsert sich vorzüglich an den vom Zink gelösten Stellen des Papiers, weil hier die Verdünstung des Wassers weit besser als an den mit Zink verbundenen Stellen von statten geht (wie es überhaupt bei der Einwirkung einer sehr schwachen Laugensalzauflösung auf Kurkumapapier der Fall ist, dessen Farbenveränderung nur während des Trocknens sichtbar wird). Aber nicht nur die Auflösung des Zinkoxyds zieht sich an diese Stellen hin, sondern auch die Farbe des Papiers selbst, wie man bei allen aufgelösten Substanzen sehen kann, dafs sie sich, während der Verdünstung ihres Auflösungsmittels, nach den Rändern des Papiers hinziehen. Beim Kurkumapapier ist dies zwar nicht leicht wahrzunehmen, aber desto deutlicher beim Lakmuspapier, dessen Farben sich von

*) Siehe die vorhergehende Anmerkung.

den mit dem Zink adhärirenden Stellen nach den davon gelösten hinzieht. Die gerötheten Stellen des Lakmuspapiers haben daher im Allgemeinen ihre scheinbare rothe Farbe nur von der Schwächung ihrer blauen Farbe erhalten; wie denn auch in der That das einmalige Bestreichen des Papiers mit Lakmustinktur demselben eine violetrothe Farbe mittheilt, während es beim zweiten Male blau wird. Doch wirkt auch das Zink, wie wir (Vers. 3.) gesehen haben, indem es sich oxydirt, als eine sehr schwache Säure, und diese kann die rothen Flecke mit bewirken.

Aus dem Angegebenen erhellt zugleich, warum die gerötheten Flecken des Lakmuspapiers den gelbgebliebenen des Kurkumapapiers und den angegriffenen des Zinks, so wie die gerötheten des Kurkuma den blaugebliebenen, oder richtiger den noch blauer gefärbten des Lakmus, und den blank gebliebenen des Zinks, in der Form und Gestalt genau entsprechen.

Dafs aber durch die fleckenweise Statt findende Oxydation des Zinks, das Papier auch an den einen Stellen mehr als in den andern anliegt, also auch an den einen früher als an den andern trocknet, und daher die laugensalzige und scheinbar saure Färbung durch und nebeneinander sich darstellen kann, davon werden wir in der Folge den Beweis führen.

Ich komme nun zur nähern Prüfung, der von Jäger dargestellten Farbenveränderungen durch Einwirkung der Zinkgoldketten, und führe aus mannigfaltigen Beobachtungen, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, der Kürze wegen nur folgende Resultate an:

7. Bei Einwirkung einer Kette aus einer Zink- und einer Kupferplatte, zwischen welche Lakmus- und Kurkumapapier (mit dazwischen gebrachtem weifsen, zur Verhütung des Zusam-

mentlichsens der Farben) gelegt worden, fand ich zwar Jäger's Angaben 1 und 2 bestätigt; doch zeigte sich auch öfters die Röthung des Kurkumapapiers auf dem Rande der Scheibe, deren Mitte gelb, manchmal auch weiſs war, während auf dem Lakmuspapiere ein rother Diskus entstand, welcher von einem blauen Rande umgeben war, wenn die beiden Metallplatten nicht in metallischer Berührung waren, keinesweges also in Folge galvanischer Wirkung.

8. Diese zusammenhängende Färbung findet selbst dann Statt, wenn die auf Zink geschichteten gefärbten Papiere mit einer Glasscheibe belegt werden. Immer ist eine zusammenhängende peripherische Röthung des Kurkumapapiers wahrzunehmen, deren inneres Rund ungefärbt oder zum Theil entfärbt ist; während das Lakmuspapier nach innen ein röthliches Rund zeigt, welches von einer Peripherie umgeben wird, deren Farbe nur blauer erscheint als vor der Einwirkung.

9. Wird die Kette dergestalt konstruirt, daſs auf zwei neben einanderliegende sich berührende Platten von Zink und Kupfer die gefärbten Papiere so gebracht werden, daſs das eine auf dem Zink, das andere auf dem Kupfer zu liegen kommt, und beide durch einen Streifen weiſses Papier verbunden sind; so erfolgt die Wirkung immer nur auf das das Zink berührende Papier, das auf dem Kupfer liegende bleibt dagegen unverändert, die oben angegebene unbedeutende dunklere Färbung des Kurkumapapiers allein ausgenommen. Auch ist dann die Farbenveränderung auf dem Zinke nicht mehr fleckenweise, sondern nach den Rändern zusammengeflossen; welches besonders dann der Fall ist, wenn der weiſse Papierstreifen (die leitende Verbin-

Verbindung) auf der Mitte der gefärbten Papierscheibe, welche mit dem Zink in Berührung ist, liegt; welche Erscheinung den Grund offenbar darin hat, dafs da, wo der nafse Papierstreifen das gefärbte Papier berührt, die Verdünstung verzögert und verhindert wird; daher sich die Wirkung des Zinks zuerst und vorzüglich an den Rändern zeigt.

10. Den sichersten Beweis von der Richtigkeit dieser Ansicht über den Einfluſs der Verdünstung, oder wenigstens von der Unabhängigkeit dieser Erscheinung von jeder galvanischen Einwirkung, giebt die Beobachtung, dafs jeder feste Körper, auf die Mitte des gefärbten Papiers gesetzt, die Einwirkung des Zinks von der Mitte nach der Peripherie hinleitet.

11. Noch deutlicher ist diese Erscheinung (dafs nämlich alle Wirkung des Zinks von innen nach den äufsern Rändern hingeleitet wird) wenn das gefärbte Papier auf eine Glasscheibe gelegt und mit einem dünnen Zinkblatte bedeckt wird, welches, um ganz fest anzuliegen, mit einigen Metallplatten beschwert werden kann. Endlich

12. geschieht gar keine deutliche Färbung, wenn die Zinkplatte bedeutend erwärmt wird, und umgekehrt, wenn bei niedriger Temperatur eine verhältnifsmäfsig kleine Papierscheibe entweder zwischen zwei grofse Zinkplatten, oder zwischen eine Zinkplatte und eine Glasscheibe gelegt wird.

Die Erklärung der von Jäger angeführten Erscheinungen ist nunmehr durch das Angegebene von selbst klar, und es bedarf keiner weitern Erörterung, um darzuthun, dafs sie dem Wesen nach durchaus unabhängig von galvanischer Einwirkung sind. Denn, dafs da, wo, aufser der Wirkung des Zinks, auch noch die der galvanischen Kette eintritt, diese Far-

beveränderungen schneller und bedeutender sich zeigen, erklärt sich daraus, dafs alsdann mit der Oxydation des Zinks auch die Zersetzung der in dem Papier etwa enthaltenen Salze*) bedeutend wird, deren Grundlagen nun die alkalische Wirkung des Oxyds (und von dieser kann vorzüglich nur die Rede seyn) bedeutend erhöhen.

Zweiter Abschnitt.

Ueber die Reduction einer Metallauflösung durch ein anderes Metall.

Die längst bekannte regulinische Darstellung eines Metalls aus seiner Auflösung durch das Hineinsenken eines andern Metalls, wurde bisher aus der nähern Verwandschaft des Metalls zum Sauerstoff (nach der phlogistischen Ansicht, aus der nähern Verwandschaft des Metalls zum Phlogiston) erklärt. So wird nach dieser Ansicht das Silber aus seiner Auflösung durch Quecksilber, Kupfer, Blei u. s. w. regulinisch ausgeschieden, weil diese Metalle eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als das Silber. Quecksilber ferner wird durch Kupfer, Blei, Eisen, Zink reducirt, weil diese mit dem Sauerstoff näher als das Quecksilber verwandt sind. Jedes Metall endlich wird durch ein leichter oxydirbares, niemals aber ein leichter oxydirbares durch ein für die Oxydation weniger empfängliches reducirt. Also niemals Quecksilber durch Silber, Kupfer durch Quecksilber, Blei

*) Aus Versuchen, welche ich bereits im Jahre 1811 angestellt habe, scheint hervorzugehen dafs in der That jedes Papier auch das ungeleimte, etwas Kochsalz, oder wenigstens ein salzsaures Natron enthalte.

durch Kupfer u. s. w. Nachdem man aber mit der reducirenden Kraft der galvanischen Kette vertrauter geworden war, glaubten einige Naturforscher, namentlich Sylvester*) und v. Grotthuss**), diese Reduction nicht als die Folge chemischer Verwandtschaft, sondern als ein Produkt der unter diesen Umständen sich bildenden einfachen galvanischen Kette betrachten zu müssen, hauptsächlich auf Veranlassung der krystallinischen Form, welche die reducirten Metalle annehmen. Denn wenn z. B. ein Zinkstab in eine Bleiauflösung gestellt wird, so schlägt sich anfangs unmittelbar an dem Zink das ausgeschiedene Blei nieder, in der Folge aber legt es sich nicht an dem Zinke selbst, sondern an dem bereits dargestellten Bleie in baumähnlichen Verzweigungen an.

Hiebei nimmt man nun, nach der erwähnten Ansicht, die Bildung der ersten Bleiblättchen als Wirkung der chemischen Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff an; weiterhin aber, wenn einmal aus dem Zink, dem wenigen reducirten Blei und der Bleiauflösung die galvanische Kette gebildet ist, werde die Reduction des Bleies nicht mehr durch das Zink bewirkt, sondern von der Zinkbleikette, an deren negativem Metalle, dem Blei nämlich, sich das Aufgelöste metallisch anlege***).

---

*) Gehler's Journ. f. Chem. und Phys. I. S. 539.

**) Ebendaselbst V. S. 119.

***) Nach Ritter ist diese Reduction vom Anfange an galvanischer Natur, indem jedes oxydirbare Metall durch die Erhabenheiten und Vertiefungen seiner Oberfläche das Aequivalent eines oxydirbaren und eines weniger oxydirbaren Metalls darstellt, und daher, wenn Zink in eine Bleisalzauflösung gesenkt wird, vom Anfange an eine galvanische Kette konstruirt ist. Da sich diese Rittersche Ansicht auf die im ersten Abschnitte in Untersuchung gezogenen Jägerschen Beobachtungen als auf die einzigen dafür sprechenden Erfahrungen stützt: so können wir sie füglich mit Stillschweigen übergehen.

Als Gründe dieser Erklärungen werden insbesondere von Hrn. v. Grotthuss folgende angegeben:

1. Die fortdauernde Reduction könne nicht Wirkung des Zinks (d. h. seiner nähern Verwandtschaft zum Sauerstoff) seyn; denn sonst müfste das Blei auch nur da, wo ein Entziehen des Sauerstoffs Statt findet, also unmittelbar am Zink, regulinisch dargestellt werden, keineswegs aber könnte ganz entfernt vom Zink die Reduction sich in einem Anschliefsen zum Bleibaum äufsern. Zwar könnte man annehmen wollen, es werde das Blei nur vom Zink reducirt, und sinke von da in kleinen unmerklichen Theilen herab, bis es sich an die vom Zink entfernten Verzweigungen des Bleies ansetzt. Diese Vorstellungsart sey aber unmöglich, theils deswegen, weil der obere Theil der Flüssigkeit, welcher das Zink umgiebt, gar kein Blei mehr enthält, sondern nur essigsaures Zink, theils auch, weil dieselbe Erscheinung (nämlich das Ansetzen des reducirten Metalls an die vom Zink entfernten Verzweigungen) Statt findet, wenn das Zink vom Boden aus auf die Metallvegetation einwirkt. Eben so wenig könne man annehmen, das Niederschlagen des Metalls habe in der That immer am Zinke Statt, die ältere Vegetation werde aber durch die neu sich ansetzende fortgeschoben, weil, wenn man sich das Ende des letzten Metallzweigs genau merkt, man nach einiger Zeit finden wird, dafs er noch genau die alte Stelle im Glase einnimmt, und dafs sich an ihm nur neuere Zweige angesetzt haben.
2. Die gänzliche Unhaltbarkeit der bisherigen Annahme werde durch die Beobachtung bestätigt, dafs die Metallvegetation, wenn sie durch eine leichte Bewegung vom Zink abgelöst wird, nun

durchaus keinen Zuwachs weiter erhält, wodurch ihr Contact mit dem Zink als wesentlich nothwendig zu ihrem Wachsthum erscheint; aufserdem aber

3. Durch einen von v. Grotthuss angestellten Versuch. v. Grotthuss füllte nämlich eine 6 Zoll Höhe und 3 Linien Durchmesser haltende Röhre zur Hälfte mit einer koncentrirten Auflösung von salpetersaurem Kupfer. Auf diese liefs er eine, mit etwas Alkohol vermischte, und mit noch mehr Wasser verdünnte, Auflösung des salpetersauren Silbers sanft herabfliefsen, und tauchte nun in den obern Theil der Röhre, also in die Auflösung des salpetersauren Silbers, einen Cylinder von Kupfer, worauf er sogleich die Silbervegetation entstehen sah, welche nach 24 Stunden, bis zur blauen Kupferauflösung gelangt, auf den Extremitäten Kupfer nieder schlug. Dabei bemerkt v. Grotthuss auch, dafs der Kupferniederschlag auf die Silberzweige noch schneller entstand, wenn statt des Kupfers ein Zinkcylinder genommen wurde.

Ich will noch, ehe ich die Versuche anführe, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, die hier angegebenen Gründe näher beleuchten. Die unter 1 und 2 angegebenen sind nicht sehr erheblich. Denn wohl kann man annehmen, dafs zwar nur das Zink durch sein Entziehen des Sauerstoffs (und der Säure) das aufgelöste Metalltheilchen regulinisch ausscheidet, dafs dies aber, aus Krystallisationsanziehung sich lieber an die Stelle *a* als an die Stelle *b* anlegt. Dafs man aber, wenn diese Stelle *a* bedeutend entfernt vom Zink ist, das Bleitheilchen nicht sich senken oder steigen sieht, ist eben so wenig auffallend, da man überhaupt bei jeder Krystallisation eines Salzes ein solches Wandern der Salz-

krystallchen nicht wahrnimmt, welches doch Statt finden müfste, wenn z. B. auf dem Boden des Gefäfses die Krystallisation vor sich geht, und durch Verdünstung der Auflösung vorzüglich das in der obersten Schicht enthaltene Salz zur Krystallisation sich eignet. Aber, so wie man bei der Salzkrystallisation annehmen kann, dafs das auf der Oberfläche der Flüssigkeit zur Krystallisation geneigte oder krystallisirte Salztheilchen, bei Berührung der darunter liegenden Schicht, sich wieder mit dem Auflösungsmittel verbindet, dadurch einem in dieser Schicht enthaltenen Salztheilchen sein Auflösungsmittel entzieht, und auf diese Weise zur Krystallisation geneigt macht, bis dieses wiederum dieselbe Wirkung auf das angränzende Salztheilchen ausübt, und so fort, bis das mit der bereits gebildeten Krystallisation oder mit der zur Krystallisation am besten geeigneten Stelle in unmittelbarer Berührung stehende Salztheilchen seines Auflösungsmittels beraubt wird, und sich krystallisch anlegt: so kann man auch dasselbe bei der Reduction der Metalle annehmen, so dafs sich in der That nicht das durch das Zink seines Sauerstoffs und seiner Säure beraubte Metalltheilchen an die gebildete und vom Zink entfernte Vegetation anlegt, sondern das mit dem Ende der Verzweigung in unmittelbarer Berührung stehende, und durch Austausch seiner Bestandtheile, seines Sauerstoffs und seiner Säure beraubte Metallsalztheilchen. Will man aber diesen eben bezeichneten Prozefs, dieses immerwährende Trennen und Verbinden der Bestandtheile, nicht mehr als einen chemischen durch krystallinische Anziehung in der angegebenen Art sich gestaltenden gelten lassen, sondern einen galvanischen nennen: so müfste man einen solchen bei jeder Salzkrystallisation annehmen, bei welchem sich die drei Glieder der Kette schwerlich möchten nachweisen

lassen, und der Gegenstand fiele dann aufserhalb der Gränzen dieser Untersuchung*).

Aus dem Gesagten erklärt sich dann auch von selbst schon die Beobachtung, von welcher Grotthuss seinen zweiten Beweisgrund für die aufgestellte Ansicht hergenommen hat. Was dagegen den dritten Beweisgrund von Grotthuss anbetrifft: so liefse sich gegen diesen durchaus nichts anführen, wenn die Kupferauflösung wirklich durch das Silberbäumchen reducirt werden könnte, das früher durch Kupfer (und nicht durch Zink) gebildet worden ist. Denn dann könnte es durchaus nicht nach den bisherigen Erfahrungen als Folge chemischer Action, sondern müfste als die der galvanischen Kupfersilberkette angesehen werden.

Nach diesen Bemerkungen komme ich zu den eigenen Versuchen in dieser Sache. Was daraus sich ergiebt ist Folgendes.

1. Wenn die Metallauflösung hinreichend mit Wasser verdünnt, in einem engen Gefäfse ist, und ein Zinkstab von geringer Mafse in die Flüssigkeit getaucht wird: so wird die Metallvegetation dadurch vorzüglich begünstigt, d. h. das Metall stellt sich in breiten Blättern mit vollkommenem Metallglanz dar, die immer mehr von dem Zink sich entfernen und in die Flüssigkeit hineinziehn. Ist hingegen die Flüssigkeit concentrirt in einem weiten Gefäfse, oder wird ein dicker Zinkstab hineingesenkt: so legt sich das redu-

*) Wollte man hingegen den Grund dieser Erscheinung mit dem Namen Krystallelektricität belegen: so hätte ich an und für sich nichts gegen diese Benennung, sobald man einen klaren und bestimmten Begriff damit verbinden und die Krystallelektricität als keine *qualitas occulta* betrachten wollte, durch welche man Alles und Jedes erklären zu können glaubt.

cirte Blei nur um und an das Zink in kurzen Fäden an, ohne eine Verzweigung zu bilden.

2. Wird ein Zinkblatt mit einer sehr dünnen Spitze in die Bleiauflösung gesenkt, und ist die Röhre, worin diese enthalten ist, nicht gar zu eng (von $\frac{1}{7}$ Zoll Weite): so entsteht anfangs eine kleine Verzweigung, welche aber bald aufhört, und ungeachtet der vorhandenen Bleiauflösung nicht mehr fortwächst. Der Grund hievon kann einzig und allein der seyn, dafs unter diesen Umständen, nach kurzer Zeit, die in die Bleiauflösung gesenkte Spitze des Zinkblatts, statt mit essigsaurem Blei, mit essigsaurem Zink umgeben ist, wo dann das Zink nicht mehr wirken kann, so dafs füglich kein Blei weiter reducirt wird. Eine enge Röhre hingegen wirkt als ein Haarröhrchen, und verhindert durch das Ausströmen der Flüssigkeit, dafs das gebildete essigsaure Zink sich nicht über dem essigsauren Blei abgesondert darstellen kann*).

3. Noch auffallender ist diese Wirkung, wenn die Bleiauflösung in einem weiten Gefäfse enthalten ist, und man ein zugespitztes Zinkblatt in die Mitte und ein anderes in den capillären Raum der Flüssigkeit einsenkt. An dem ersten wird eine sehr unbedeutende Reduction Statt finden, welche nach kurzer Zeit ganz aufhört, indefs an dem zweiten eine schöne immer weiter sich ausbreitende Vegetation erfolgt; wobei denn

*) In der oben angegebenen Stelle aus des Hrn. v. Grotthuss Abhandlung wird zwar geäufsert, es sey in dem obern Theile der Flüssigkeit (nachdem das Zink einige Zeit gewirkt hat) kein Blei mehr enthalten, sondern nur essigsaures Zink; aber wir glauben aus dem Grunde diese Angabe unberücksichtigt lassen zu dürfen, weil v. Grotthuss dies nur hypothetisch voraussetzt, sich aber nicht durch einen Versuch davon überzeugt hat, wie wir vom Gegentheil.

auch klar ist, dafs, wenn schon das Anlegen der Vegetation an die Wände des Glases einen günstigen Einfluſs auf den Wachsthum desselben bei dem zweiten Zinkblatte haben mag, dieses doch nicht die alleinige Ursache seyn kann.

4. Werden zwei Stäbe, ein Zinkstab und ein Bleistab, in eine Auflösung des essigsauren Bleies eingesenkt: so erfolgt, wenn die Metalle sich aufserhalb der Flüssigkeit berühren, durchaus nur am Zink, nicht aber am Blei eine Reduction. Dasselbe ist auch der Fall, wenn Zink mit Silber, Gold und Platin in die Auflösung des Bleisalzes getaucht wird. Bei den letzten Metallen wirkt jedoch die Kette Zinkplatin so mächtig, dafs das Blei sich nach einiger Zeit, aufser am Zink auch am Platindrath anlegt, obgleich dies, der Quantität nach, sehr unbedeutend ist.
5. Mächtiger noch ist die Wirkung dieser Ketten, wenn die Berührung der beiden Metalle innerhalb der Flüssigkeit Statt hat, (Ketten ohne Zwischenraum); aber auch dann geschieht dennoch anfangs das Anlegen des reducirten Bleies nur am Zink, und dies dauert so lange, bis der ganze Theil desselben von der Spitze an damit belegt ist, und nun das reducirte Blei den Berührungspunkt des zweiten Metalls (Blei, Silber, Gold) erreicht hat; dann legt es sich an diesem Metalle an, aber zugleich und in reichlicher Menge auch am Zink.
6. Wird über essigsaures Blei eine mit Wasser verdünnte Auflösung des essigsauren Zinks geschichtet, und in das essigsaure Zink ein Zinkstab, an dessen Spitze ein Bleiblättchen befestigt ist, so gesenkt, dafs das Blei eben nur die Oberfläche des essigsauren Blei's berührt: so

geschieht lange keine Wirkung. Erst nach Einer oder mehreren Stunden sieht man die Bleireduction erfolgen, aber nicht am Blei, oder wenigstens nicht am Blei allein; sondern auch am Zink. Zugleich aber kann man deutlich wahrnehmen, dafs die beiden Flüssigkeiten gröfstentheils in einander geflossen sind, und dafs demnach das Zink mit essigsaurem Blei umgeben ist*).

7. Endlich wurde auch noch der Versuch des Hrn. v. Grotthuss wiederholt, aus welchem sich der bündigste Beweis für die galvanische Ansicht ergeben hatte, wobei die Vorschriften des Urhebers genau beobachtet wurden. Das Resultat war verschieden, je nachdem das salpetersaure Kupfer und das darüber geschichtete salpetersaure Silber vollkommen neutral waren, oder einen Ueberschufs von Säuren hatten. Im erstern Falle, und auch wenn das salpetersaure Kupfer einen Ueberschufs an Säure zeigte, wurde an die Verzweigung des Silberbäumchens, wenn sie die Kupferauflösung er-

---

*) Es ist bei diesem Versuche durchaus nöthig, dafs das mit dem Zink verbundene Blei nur in den obern Theil des essigsauren Blei's gesenkt wird. Denn reicht es tiefer hinein: so erfolgt freilich Reduktion, aber aus dem Grunde, dafs hier der Fall eintritt, den wir in dem nächstfolgenden Abschnitte abhandeln werden, indem eine Kette gebildet wird, welche aus zwei Flüssigkeiten (einer gesättigten und verdünnten Bleiauflösung) und einem festen Körper, (dem Bleidrath) zusammengesetzt ist. Uebrigens versteht es sich von selbst, dafs der angegebene negative Erfolg der Versuche 2, 3, 4 und 6 nur während einer bestimmten Zeit, etwa von einigen Stunden, Statt finden kann. Denn nach längerer Zeit sind die über einander geschichteten Flüssigkeiten in einander geflossen, so dafs in der obern Flüssigkeit aufser dem essigsauren Zink auch essigsaures Blei enthalten ist, und nunmehr erfolgt, wie natürlich, die Reduction des Bleies.

reicht hatte, auch etwas reducirtes Kupfer angesetzt. Der Grund davon liegt darin, dafs alsdann der Fall eintritt, wovon wir im nächsten Abschnitte handeln werden. Es wirkt nämlich das Kupfer auf zwei über einander geschichtete, in verschiedenem Grade concentrirte und mit einem Ueberschufs von Säure versehene Kupferauflösungen. Die Reduction des Kupfers am Silberbäumchen ist daher nicht Wirkung der galvanischen Kupfersilberkette, sondern einer Kette von zweien flüssigen und einem festen Leiter (zu deren Wirkung, wie wir bald sehen werden, ein Ueberschufs von Säure nöthig ist), und das Silberbäumchen dient nur als Verlängerung des Kupferdraths. Wird hingegen statt des Kupfers Zink genommen, so erfolgt die Reduction des Kupfers am Silberbäumchen immer und in höherem Grade, weil nämlich das Zink nicht blofs mit der Silberauflösung, sondern nach einiger Zeit auch mit der des Kupfers in Berührung kommt, welche es auch im neutralen Zustande reducirt. Nach diesem Allen glaube ich, dafs die regulinische Darstellung der Metalle aus ihren Auflösungen durch ein anderes Metall nach wie vor als Wirkung der chemischen Verwandtschaft zu betrachten sey, und dafs diese Erscheinungen, der Ursache nach, nicht von den andern chemischen z. B. von dem Niederschlagen der in Säuren aufgelösten Erden durch die Laugensalze, getrennt werden können. Eine tiefere Erörterung hierüber werden wir erst nach vorausgeschickter Untersuchung über die Metallreductionen durch die bekannten galvanischen Ketten am Schlusse dieser Abhandlung zu geben im Stande seyn, und glauben aus diesem Grunde uns hier die Mühe

ersparen zu können, auch die einzelnen angegebenen Erscheinungen nachzuweisen, woraus die Richtigkeit der einen Ansicht, welche die chemische Verwandtschaft, und das Unhaltbare der andern, welche die galvanische Kette als Grund der in Rede stehenden Metallreduction betrachtet, überzeugend hervorgeht.

Dritter Abschnitt.

Von der regulinischen Ausscheidung der Metalle aus ihren Auflösungen durch ein und dasselbe Metall, welches sowohl in der Auflösung enthalten ist, als auch mit ihr in Berührung gebracht wird.

Man kannte schon lange diejenigen Ketten, welche aus zwei specifisch verschiedenen Flüssigkeiten und einem festen Leiter zusammen gesetzt sind, in Rücksicht ihrer physiologischen Wirkung. Man hatte sogar bereits versucht, sie zur galvanischen Säule zusammen zu setzen, und die Wirkung derselben, sowohl in physiologischer als chemischer Hinsicht sehr bedeutend gefunden. Noch immer aber war, aufser der Oxydation, keine chemische Erscheinung dieser Kette bekannt, als Buchholz (im Sept. 1804) zuerst seine Reduction des salzsauren Zinnes durch das in der Auflösung vorhandene metallische Zinn bekannt machte, welche von ihm nur auf eine sehr gezwungene und unnatürliche Weise aus chemischen Gesetzen erklärt werden konnte*), von Ritter hingegen bald (zu Anfange des Jahrs 1805) als die Wir-

*) Gehler's Journ. der Chemie Bd. III. S. 433.

kung einer galvanischen Kette aus zwei Leitern zweiter und einem erster Klasse erkannt wurde. Ritter's Ansicht wurde allgemein angenommen, da er die Richtigkeit derselben, sowohl aus den nähern Umständen, als auch aus den Bedingungen dieser Zinnreduction, in einer durch viele Versuche begründeten umständlichen Abhandlung*) bewiesen hatte.

Doch verdient bemerkt zu werden, was Ritter am Schlusse seiner angestellten Versuche sagt **). „Sich gegenseitig zu erklären", heifst es wörtlich, „sind derselben gewifs nicht genug, wohl aber um „sie dem Gebiete zu vindiciren, in welches jenes „(das Buchholzische Phänomen) gehörte, dem „Galvanismus." Und dazu die Anmerkung: „Es „fehlen dazu noch die Versuche, über das Verhalten „anderer Metalle als Zinn in den vorigen Ket„ten, über das genau verglichene Verhalten von „Zinnauflösung jeder Art und jedes Grades der Con„centration u. s. w. zu Zinn und andern Metallen, „ohne alle Ketten u. s. w." Zugleich kündigt Ritter diese noch rückständigen Versuche als angefangen an, und verspricht, sobald sie vollständig beendigt seyn würden, sie mitzutheilen und mit den frühern zu einem Ganzen zu verarbeiten. Inzwischen hat Ritter dieses Versprechen der Hauptsache nach nicht erfüllt. Zwar erschien nach Verlauf von mehr als einem Jahre eine sehr umständliche Verarbeitung seiner ersten Versuche mit dem salzsauren Zinn***) aber ohne auch nur einen einzigen der von ihm selbst als nothwendig anerkannten Versuche angestellt zu haben, oder wenigstens bekannt zu machen. Er entschuldigt sich hierüber mit den Worten: „Ich gab in „der Note an, was hiezu fehlte, und hatte dort noch

*) Gehler's Journ. der Chemie Bd. IV. S. 253.
**) Daselbst S. 217.
***) Daselbst Bd. I. S. 389.

[illegible] zu gewinnen, die nöthigen [illegible] zuholen. Da indeſs jene mit [illegible] ſchränkter wird, so will ich gegen- [illegible] Weg einschlagen, auf dem ich [illegible] gedachte Schuld abzuführen gedenke."

[illegible] Buchholz im Jahre 1808 einen Theil [illegible] angegebenen Versuche mit andern [illegible] als der des Zinns angestellt *), [illegible] das Resultat hervorging, daſs auſser dem [illegible] Zinn auch die Auflösungen anderer Me- [illegible] namentlich des Silbers, Kupfers und Bleies, [illegible] nämlich über dergleichen concentrirte Auflö- [illegible] Wasser geschichtet, und so dann durch beide [illegible] einander stehende Flüssigkeiten ein Stab des- [illegible] Metalls, als in der Auflösung enthalten ist, [illegible] wird, die regulinische Ausscheidung des auf- [illegible] Metalls zu bewirken im Stande sind.

[illegible] will nunmehr auch hier, ehe ich die Resul- [illegible] meiner eigenen Versuche aufstelle zuvörderst [illegible] Gründe prüfen, durch die man sich bewogen [illegible] diese Erscheinungen aus dem Gebiete der [illegible] zu reiſsen und in das des Galvanismus zu [illegible]. Es ist aber der erste und Hauptgrund [illegible] daſs sie sich nach chemischen Principien nur [illegible] schwer, nach galvanischen hingegen leicht und [illegible] erklären lassen. Auſserdem ist ein zweiter [illegible] daſs sie nur unter Bedingungen Statt finden, [illegible] wir zur Darstellung galvanischer Ketten als [illegible] nöthig erkannt haben. Hier ist nun [illegible] so viel klar, daſs der erste Grund für sich [illegible] nicht entscheiden kann, weil die oft einseitig

*) Gehler's Journ. für Ch. und Phys. Bd. V. S. 127. Frü- [illegible] jedoch Bünger auf eine Kupferreduction aufmerksam [illegible], welche ganz auf dieselbe Weise wie die Buchholz- [illegible] Zinnreduction erfolgt ist. S. G. allgem. Journ. der Chem. [illegible] S. 444.

und aus beschränktem Gesichtspunkte beurtheilte Leichtigkeit und Natürlichkeit einer Erklärungsweise für die Wahrheit derselben nicht immer sichere Bürgschaft leistet, wie man durch viele Hypothesen der ältesten und neuesten Physiker darthun könnte. Was aber den zweiten Grund betrifft: so hat zwar Ritter mehrere Umstände hervorgehoben, die zum Gelingen dieser Reduction absolut nöthig sind, und die zugleich zur Construction derjenigen galvanischen Ketten erfordert werden, welche aus zwei Leitern zweiter und einem erster Klasse zusammengesetzt sind; dabei aber hat er andere unbeachtet gelassen, die ebenfalls zur Darstellung dieser Metallreduction nöthig sind, ohne dafs sie in einer Beziehung zur galvanischen Kette stehen. Allerdings spricht nämlich für das Daseyn galvanischer Thätigkeit das nothwendige Uebereinanderschichten der Zinnauflösung mit Wasser, da das Zinn nach Ritter's Versuchen ohne diese Schichtung in keiner Zinnauflösung, sie mag gesättigt oder nicht gesättigt, concentrirt oder verdünnt seyn, eine Reduktion bewirkt. Auch das gleichzeitige Oxydiren des Zinnstabs an der einen Stelle, und das Reduciren des aufgelösten an einer andern, scheint eine galvanische Kette zu verrathen. Dagegen ist aus der Natur galvanischer Ketten nicht zu erklären, warum zum Erfolge der Reduction durchaus vorausgesetzt wird, dafs entweder die Zinnauflösung, so wie überhaupt jede andere Metallauflösung, freie Säure enthalte, oder aber dem darüber geschichteten Wasser Säure zugesetzt werde, wie es sowohl durch die Versuche von Ritter, als auch und noch mehr durch die von Buchholz bewiesen ist*), da doch die galvanische Action schon bei vollkommener Sättigung der Auflösung, wenn gleich langsamer von statten geht und daher die Reduction

*) S. G. Journ. für Ch. und Phys. Bd. V. S. 130.

des Metalls erfolgen müfste, was auch selbst aus Ritter's Erörterung deutlich hervorgeht. Eben so ungünstig ist für die Annahme einer galvanischen Kette, dafs keine Reduction erfolgt, wenn statt des oxydulirten salzsauren Zinns oxydirtes genommen wird*), oder wenn das über die Zinnauflösung geschichtete Wasser statt mit Salzsäure mit Salpetersäure vermischt worden ist**). Bei so bedenklichen Zweifelsgründen wäre es um die Wahrheit, oder auch nur um die Wahrscheinlichkeit der galvanischen Ansicht darzuthun, durchaus nöthig gewesen, dafs man wenigstens untersucht hätte, ob eine solche Kette, welche aus zwei Auflösungen eines Metallsalzes, die einzig und allein der Concentration nach verschieden sind, und aus dem Metall selbst zusammengesetzt ist, auch in anderer Hinsicht eine galvanische Action hervorzubringen im Stande sey. Dies ist aber nicht geschehen, und Buchholz hat bei seinen Untersuchungen, welchen er die verschiedenen von ihm gebrauchten Metallauflösungen in Beziehung auf die Annehmbarkeit einer galvanischen Kette unterwarf, es nicht einmal nöthig befunden auch nur einen einzigen von den Versuchen anzustellen, welche Ritter bezeichnet, aber aus Mangel an Zeit nicht angestellt hatte. Denn wenn er diesen Fingerzeig hätte befolgen wollen, so hätte er die untersuchten Auflösungen auch mit einem andern Metalle als dem aufgelösten in Berührung bringen müssen. Natürlich waren daher die eigenen Versuche über diesen Gegenstand besonders auf die angegebenen

*) S. G. N. allgm. Journ. der Chem. Bd. IV. S. 264.

**) G. Journ. für Chem. und Phys. Bd. I. S. 475. Ritter sucht zwar hier jene Erscheinung des oxydirt salzsauren Zinns zu erklären, aber wie wenig ihm dies gelungen ist, kann jeder *leicht* beurtheilen. S. 449 u. f.

gegebenen Punkte, gerichtet und ich theile hier die Resultate derselben mit.

1. Wenn man eine concentrirte und eine verdünnte Zinnauflösung in zweien Gläsern neben einander setzt, und sodann in die eine Flüssigkeit die Schenkel, in die andere den Nerven eines frisch präparirten Frosches bringt, und, beide Flüssigkeiten durch einen Zinnstreifen verbindet, so zeigt sich keine Spur einer Zuckung.
2. Dasselbe ist der Fall, wenn man den Frosch in salpetersaures Blei oder salpetersaures Silber auf die angegebene Art stellt, und die Verbindung der beiden Flüssigkeiten in dem ersten Falle durch einen Bleidrath und in dem zweiten durch einen Silberdrath bewirkt.
3. Auch dann erfolgt keine Zuckung, wenn die Verbindung der beiden Auflösungen des Metallsalzes durch ein anderes Metall bewirkt wird; z. B. wenn die beiden Auflösungen des salzsauren Zinnes durch einen Silber-, Gold- oder Platindrath verbunden werden. Nur müssen diese Dräthe ganz rein seyn, weil die geringste Spur eines heterogenen Metalls, welche an ihren Spitzen kleben könnte, sogleich Zuckungen hervorbringt.
4. Wenn durch die über einander geschichteten Auflösungen des salzsauren Zinnes ein Kupfer-, Silber-, Gold- oder Platinadrath oder Kohle gebracht wird: so erfolgt keine Spur einer Reduction, überhaupt gar keine Veränderung*).

*) Dafs durch ein Platindrath keine Reduction erfolgt, führt auch Ritter in seinem ersten Aufsatz S. 272 ganz beiläufig an; es ist uns daher sehr auffallend, dafs er in seinem zweiten Aufsatze (in der sogenannten Verarbeitung seiner Versuche) diese Erscheinung ganz unberührt gelassen hat.

5. Eben so erfolgt keine Reduction des Bleies, wenn die benannten Metalle oder Zinn in die Bleiauflösung gebracht werden, so wie keine des Silbers, wenn in die Silberauflösung ein Gold- oder Platindrath gebracht wird.

Mit diesen Resultaten schien nun die Erklärung der Metallreductionen aus einer Wirkung galvanischer Ketten nicht wohl bestehen zu können. Denn wenn man auch die Resultate der drei ersten Versuche dadurch beseitigen wollte, dafs man annähme, eine galvanische Kette könnte zwar Metallreductionen bewirken, ohne darum wirksam genug zu seyn, einen reizbaren Frosch in Zuckungen zu versetzen, so bleibt es doch immer unbegreiflich, warum als das dritte Glied dieser Kette gerade dasselbe Metall, welches in der Auflösung enthalten ist, genommen werden mufs. Denn Ritter's Ansicht erklärt zwar, wie und warum eine Metallauflösung durch das in der Auflösung enthaltene Metall selbst reducirt werden könne; sie schliefst aber die Reducirbarkeit durch andere Metalle keinesweges aus, sondern setzt diese vielmehr voraus. Wurde aber die Rittersche Erklärungsweise verworfen, so blieb mir nichts übrig, als die Erklärung aus den Grundsätzen des chemischen Prozesses; und doch war nicht zu leugnen, dafs diese, so weit sie bis jetzt bekannt sind, keinen genügenden Erklärungsgrund an die Hand geben konnten*).

Bei so bewandten Umständen war es vor Allem wichtig, die Erscheinungen genauer zu beobachten,

---

*) Die von Buchholz gegebene Erklärung der Zinnreduction (s. seine erste Abhandlung a. a. O. S. 433) ist schon aus dem Grunde unzureichend, weil nach dessen eigenen spätern Versuchen auch andere Metallsalze dieselbe Erscheinung bewirken, bei denen jene angenommenen Eigenschaften (des *Zinnsalzes*) durchaus nicht Statt finden.

welche die Metalle darbieten, wenn sie ohne Mitwirkung anderer Potenzen von Säuren aufgelöst werden. Bisher hatte man nämlich bei der Auflösung eines Metalles in Säuren nichts anderes zum Zwecke gehabt, als eben die Bereitung einer gesättigten Auflösung, und hatte zu dem Ende das Verfahren, dafs man beobachtete, so eingerichtet, dafs man jenen Zweck so schnell als möglich erreichte. Daher die mechanische Zertheilung des Metalls und die Anwendung der Wärme*).

Um nun auch einmal die Erscheinungen beobachten zu können, wie sie bei der allmäligen Auflösung eines Metalls sich darstellen, mufste ich die Metalle in ganzen Stücken und bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung verdünnter Säuren aussetzen. Der Erfolg war, dafs wenn ich einen Bleistab in verdünnte Salpetersäure steckte, die ganze Oberfläche des Bleistabs, so weit er von der Säure umgeben war, nach einiger Zeit (oft schon nach einigen Minuten) krystallinische Facetten hatte, woran sich bei längerer Einwirkung der Salpetersäure (nach Verschiedenheit der herrschenden Temperatur und Mächtigkeit der Säure nach 24 Stunden oder nach mehreren Tagen) fadenartige Krystallisationen von regulinischem Blei ansetzten. Was der Grund dieses, nicht weniger als jene Zinnreduction, überraschenden Phänomens sey, ist im ersten Augenblick schwer einzusehen. Zwar drängt sich dabei mächtig der Gedanke von galvanischer Action auf. Man könnte nämlich annehmen, es bilde die

*) Erst nachdem man die verschiedenen Oxydationszustände kennen lernte, mit denen ein und dasselbe Metall sich in ein und derselben Säure auflöst, unterschied man bei einigen Metallen die Auflösung derselben in einer Säure bei gewöhnlicher Temperatur und beim Siedepunkt.

Salpetersäure durch die Auflösung des Bleies verschiedene Schichten, welche dann mit dem Blei zusammen eine ähnliche Kette hervorbringen, als wenn vom Anfange an durch eine Bleiauflösung und die darüber geschichtete (verdünnte) Salpetersäure ein Bleistab gesteckt worden wäre. Aber die Unrichtigkeit einer solchen Annahme ist bei weiterer Ueberlegung leicht einzusehen. Denn 1. ist die Zeit von wenigen Minuten doch gar zu kurz, um eine solche Schichtung mit dem aufgelösten Blei zu bilden. Sodann zeigt sich 2. kein Unterschied, es mag nun die Salpetersäure ruhig bleiben oder fortdauernd mit dem Bleistab bewegt werden; und endlich 3. sind die Facetten angegebenermafsen durchaus und ganz gleichmäfsig auf der ganzen Oberfläche des Bleies, und nicht blos an einzelnen Stellen sichtbar. Bei weiterem Nachdenken kann inzwischen über die wahre Natur dieser Erscheinung kein Zweifel bleiben. Eine wesentliche Eigenschaft der Metalle ist nämlich ihre innere krystallinische Structur. Durch die verschiedenen Behandlungsweisen, die sie zu unserem Gebrauch erfahren müssen, durch das schnelle Abkühlen, Hämmern, Plätten, und durch andere stöhrende Momente, erscheinen sie zwar auf ihrer Oberfläche ohne alle Krystallisation; sie ist aber in ihrem Innern nichts weniger als zerstört, wie dieses auch ihr Bruch zeigt. Wird nun ein solches Metall der Einwirkung eines Auflösungsmittels ausgesetzt: so kann bei günstigen Umständen, d. h. bei eigenthümlicher Beschaffenheit des Metalls und des Auflösungsmittels, die erste Wirkung des letztern diese seyn, dafs die äufsere Oberfläche, gleichsam die unkrystallinische Hülle, aufgelöst wird, wo alsdann das Metall in seiner eigenthümlichen Krystallisation erscheint. Bei der gelinden Wirkung der Salpetersäure auf das Blei ist dies wirklich der *Fall, und* die krystallinischen Facetten sind nicht

durch die Salpetersäure erst erzeugt, sondern blos sichtbar geworden *).

7. Eine ähnliche Erscheinung wie beim Blei suchte ich lange vergebens auch mit andern Metallen hervorzubringen. Endlich aber war ich so glücklich, sie noch glänzender bei dem Zinn zu erhalten, als ich es den Dämpfen der Salzsäure aussetzte. Man braucht zu diesem Ende nur die Oeffnung der Flasche, worin Salzsäure enthalten ist, mit einem glatten Blatt Staniol (diese Art Zinn eignet sich vorzüglich dazu) zu belegen: so wird man nach wenigen Stunden ebenfalls die ganze Oberfläche des Zinnblattes, welches den Dämpfen ausgesetzt war, mit glänzenden krystallinischen Facetten bedeckt finden. Bei längerer Einwirkung der Salzsäure nehmen sie zu, bis das Zinn durchfressen wird und in dieser Durchlöcherung krystallinische Fasern zeigt **). Uebrigens läfst sich annehmen, dafs, wenn gleich bis jetzt es nur mit diesen beiden

*) Eine artige Erscheinung, welche zugleich für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht, erhält man, wenn man die Salpetersäure mit etwas wenigem salpetersauren Silber oder Kupfer vermischt, und einen Bleistab hineinsenkt. Man sieht nämlich anfangs nichts als das matte Anlaufen des Bleies, und wie es mit dem aufgelösten Silber oder Kupfer belegt wird. Nach einiger Zeit aber löst sich das Metallhäutchen ab, und nun erscheint das Blei mit seiner schönsten Krystallisation.

**) Eine ähnliche Krystallisation, wie die angegebene des Bleies und des Zinnes, hatte ich vor einigen Jahren bei dem Hornsilber beobachtet. Es ist nämlich, wie bekannt, in Ammonium leicht auflöslich. Wirkt daher das letztere nicht lange oder nicht mächtig genug darauf ein, so löst es ebenfalls anfangs die unkrystallinische Hülle ab, und das Hornsilber erscheint dann auf seiner ganzen Oberfläche krystallisirt. Wollte man daher dieser Art Krystallisation dennoch einen galvanischen Ursprung geben, so müfste man es auch beim Hornsilber thun, welches ein absoluter Nichtleiter für galvanische Elektricität ist.

Metallen gelungen ist, die angeführte Erscheinung hervorzubringen, sie dennoch auch bei den meisten andern zu erhalten seyn wird, wenn sie nur unter eben so günstigen Umständen der Einwirkung der Auflösungsmittel ausgesetzt werden, wie es bei Blei und Salpetersäure und bei Zinn und Salzsäure der Fall ist.

8. Hieher gehört auch die Beobachtung, dafs die Metalle, indem sie sich in Säuren ruhig auflösen, dieses vorzüglich an der Oberfläche der Säure thun, so dafs, wenn man das Metall in Form eines Cylinders anwendet, derjenige Theil, welcher in der Säure lange gestanden hat, einen Kegel darstellt, dessen Spitze an der Oberfläche der Säure ist. Daher bricht auch manchmal der Metallstab an dieser Stelle ab.

9. Wird ein Cylinder von Kupfer in eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silber gesteckt, so sieht man, dafs von der Gränze der Flüssigkeit aus, die farbenlose Auflösung sich grün färbt, und an dieser Stelle sich auch weit mehr Silber reducirt, als an den übrigen; woraus ebenfalls deutlich hervorgeht, dafs an jener Stelle vorzüglich die auflösende Kraft der Säure wirkt; was auch aufserdem an dem Kupferstabe selbst sichtbar ist, indem dieser am meisten an den Gränzen der beiden Flüssigkeiten angegriffen wird. Dieser Versuch zeigt auch, dafs an dem untersten Ende des Kupferstabes die Säure stark einwirkt. Denn auch von hier aus färbt sich die Flüssigkeit grün, und auch hier schlägt sich mehr reducirtes Silber nieder, als an dem übrigen Kupfer*).

---

*) Doch ist, wie leicht einzusehen, diese stärkere Auflösung des untersten Theils an dem Metallstabe nicht so bestimmt und deutlich zu erkennen, als die im vorigen Versuch (8.) angegebne.

10. Noch deutlicher ist diese stärkere Einwirkung an den angegebenen beiden Stellen wahrzunehmen, wenn in dem angeführten Versuche (9.) über die gesättigte Silberauflösung Wasser geschichtet und ein Kupferstab durch beide Flüssigkeiten gesteckt wird *). Der Grund dieser Erscheinung dürfte vielleicht darin gesucht werden, dafs die Säure, besonders die Salpeter- und Salzsäure (mit denen ich einzig und allein bis jetzt diese Versuche angestellt habe), ein Streben haben, die Luftform anzunehmen, welches sie hauptsächlich bei Berührung ihrer wässerigen Auflösungen mit der Luft und an dieser Berührungsfläche äufsern. Wird daher ein Metallstab in eine von diesen (in Wasser aufgelösten) Säuren gesteckt: so wird er zwar auf seiner ganzen Oberfläche angegriffen, aber vorzüglich da, wohin die Säure strebt, nämlich an der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Luft. Dafs die Säure zugleich auch das Metall mehr an seinem Ende (Spitze) angreift, als an andern Stellen, rührt wohl blos daher, dafs das Metall der Säure an dieser Stelle mehr Fläche als an den übrigen darbietet.

So viel von den Resultaten der von mir angestellten Versuche, durch welche ich mir zu einer richtigern Ansicht von den in Frage stehenden Metallreductionen den Weg bahnen mufste. Ehe ich jedoch zur genauern Ausführung dieser Ansicht fortgehe, wird es nöthig seyn, noch einige Bemerkungen voraus zu schicken. Nämlich 1. dasselbe, was den

*) Es gewährt eine angenehme Erscheinung in diesem Falle, wenn man in einer ganz farbenlosen Flüssigkeit an zwei von einander entfernten Stellen grüne Schichten sich bilden sieht, welche immer zunehmen, während die darüber und dazwischen liegenden Schichten (lange) ungefärbt bleiben.

bisherigen Untersuchungen zufolge bei der Einwirkung der reinen Säuren auf die Metalle Statt findet, erfolgt auch, wenn die Säuren mit einem Metalle verbunden, in Contact mit einem andern Metalle gesetzt werden, zu welchem sie mehr Verwandtschaft als zu dem bereits aufgelösten besitzen. Sodann mufs 2. auf die Beschaffenheit der Metallsalze aufmerksam gemacht werden. Es lassen sich nämlich im Allgemeinen die Metallsalze (nur mit sehr seltenen Ausnahmen) nie im vollkommen neutralen Zustande darstellen*); auch sind sie überhaupt leicht zu zersetzen, (durch Licht, Luft und Wasser), und äufsern alsdann ein Bestreben, aus dem frühern Zustande eines, dem neutralen nahen Salzes in den zweier verschiedenen überzugehen und somit in zwei Salze zu zerfallen, wovon das eine einen grofsen Ueberschufs an Säure und das andere ein grofses Uebergewicht der Grundlage zeigt, daher dann auch das erste im Wasser aufgelöst bleibt, das zweite hingegen sich niederschlägt. Diese Beschaffenheit der Metallsalze läfst uns nämlich leicht einsehen, warum die Einwirkung der Säure auf das Metall an der Gränze besonders einer Metallauflösung noch stärker erscheint, wenn darüber Wasser geschichtet wird, als bei der unmittelbaren Berührung mit der Luft es der Fall ist. Nach diesen Vordersätzen mag der Erklärungsversuch selbst folgen.

Das salzsaure Zinn (denn da die Erscheinung bei diesem Salze am glänzendsten erfolgt, so wollen wir es auch vorzugsweise als Beispiel brauchen), das salzsaure Zinn, welches selbst bei anhaltender Einwirkung der Salzsäure

*) Von mehreren Salzen des Kupfers, Zinns, Blei's, Quecksilbers und Silbers, welche ich in dieser Hinsicht untersuchte, bildet das salpetersaure Silber allein eine vollkommen neutrale Verbindung, welche das Lakmuspapier nicht röthet.

und bei hoher Temperatur immer nur mit einem Ueberschufse von Säure (oder mit dem an Grundlage) dargestellt werden kann, scheint besonders geneigt, sich auf die angegebene Art zu zersetzen. Wird demnach über diese concentrirte Auflösung Wasser geschichtet, und ein Zinnstab durch beide Flüssigkeiten durchgesteckt: so wirkt die (überflüssige) Salzsäure vorzüglich an der Gränze der Schichtung auf das Zinn ein, und stellt es, nachdem sie die unkrystallinische Hülle aufgelöst hat, in seiner eigenthümlichen Krystallisation dar. Durch die Aufnahme des neuen Antheils von Zinn gehen aber die mit dem Zinn in unmittelbarer Berührung stehenden Salztheilchen in den Zustand eines neutralen Salzes über, welches, ehe es sich mit dem übrigen Salze in ein chemisches Gleichgewicht setzen kann, von dem Wasser in ein Salz mit Ueberschufs der Säure und in eins mit Ueberschufs der Grundlage zersetzt wird, wovon das erste von neuem auf das metallische Zinn einwirkt, während das letzte durch Krystallisationsanziehung die überflüssige Grundlage an die krystallinischen Facetten (krystallinisch) sich anzulegen gestattet*). Die Natur dieser Erscheinung könnte demnach mit wenigen Worten so ausgedrückt werden: unter günstigen Umständen kann die krystallisirte Oberfläche

*) Dafs ich bei dieser Erklärung den Sauerstoff des Oxyds nicht besonders erwähne, wird mir wohl um so weniger zum Vorwurf gereichen, da das in Rede stehende salzsaure Zinn nach Davy's Ansicht die Grundlage im metallischen Zustande enthalten soll. Uebrigens bleibt die Erklärung ganz dieselbe, wenn die Grundlage mit Sauerstoff verbunden ist: denn da das in der Auflösung befindlich gewesene Metall, ohne die Säure zu zersetzen, sich auflöst: so mufs es dem in der Auflösung enthaltenen Oxyde seinen Sauerstoff entziehen.

eines Metalles selbst reducirend auf die Auflösug desselben Metalles wirken, wenn es dem aufgelösten Gelegenheit darbietet, sich vollkommen krystallisirt darzustellen. Da nun bei dem Zinnsalz alle diese günstigen Umstände sich vereinigen, so ist auch die Reduction desselben bei weitem am schönsten und am glänzendsten vor allen andern Metallen.

Aus dieser Erklärung sind die Bedingungen, unter welchen einzig und allein jene Erscheinung erfolgt, als das Schichten der Flüssigkeiten*), der Ueberschufs an freier Säure u. s. w. von selbst klar. Besonders aber ist nun der Grund leicht einzusehen, warum diese Reduction nur an demselben Metalle, welches in der Auflösung enthalten ist, und an keinem andern, so wenig als an Kohle, Graphit u. s. w. erfolgen kann, welches aus galvanischen Grundsätzen durchaus unerklärbar ist. Aus

---

*) Doch mufs zur Steuer der Wahrheit angezeigt werden, dafs es zwar vollkommen richtig ist, dafs, wenn diese Art Reduction schön, deutlich und zugleich schnell erfolgen soll, das Uebereinanderschichten von Wasser über die concentrirte Metallauflösung eine nothwendige Bedingung sey; dagegen aber findet auch eine geringe Reduction Statt, wenn in eine Metallauflösung mit etwas freier Säure (ohne alle Schichtung) dasselbe Metall gethan wird. Nur dafs diese geringe Reduction erst nach vielen Stunden oder Tagen erfolgt, und dafs das ausgeschiedene Metall entweder ohne vollkommenen Metallglanz erscheint, oder ihn bald verliert. Wenn daher Ritter, wie oben angeführt wurde, niemals eine Spur vom Zinn reducirt sah, sobald er die Zinnauflösung ohne Schichtung mit Zinn in Berührung brachte: so ist der Grund davon einzig der, dafs er entweder das Zinn nicht lange genug, mit der Auflösung in Berührung gelassen, oder die Einwirkung desselben nicht genau beobachtet hat. Unter den von mir untersuchten Metallsalzen ist das salpetersaure Blei vorzüglich zu dieser Erscheinung geschickt, indem sich an einem hineingebrachten Stück Blei nach wenigen Stunden Krystalle von reducirtem Blei anlegten, während dieses Bleistück sich an andern Stellen oxydirte.

der gegebenen Erklärung ergiebt sich ferner, warum das Zinn nur an der Gränze der geschichteten Flüssigkeiten reducirt wird, wovon nach Ritter's Erörterung kein Grund einzusehen ist; denn eben so wie nach dieser Ansicht der Oxygenpol längs des ganzen Theils des in der concentrirten Auflösung stehenden Zinnstabs durch Oxydation desselben sich darstellt: so sollte auch der Hydrogenpol sich längs desselben Theils des Zinnstabs erstrecken, welcher mit der verdünnten Auflösung in Berührung ist, und daher auch das reducirte Zinn an dieser ganzen Linie sich anlegen, und nicht blos an einem einzelnen Punkte darstellen.

Die übrigen Umstände, die bei den untersuchten Metallreductionen vorkommen, bedürfen einer Zurückführung auf die angegebenen Erklärungsgründe nicht, da der Zusammenhang ohnehin klar ist. Nur über das Umkehren der Pole mufs noch einiges gesagt werden. Dieses findet nämlich Statt, wenn an der Stelle der noch freie Säure haltenden Zinnauflösung eine vollkommen neutrale, oder richtiger eine mit Ueberschufs an Grundlage, genommen wird, wobei nämlich die Oxydation in der obern verdünnten und die Reduction in der untern concentrirten Flüssigkeit vorgehen soll. Von dieser Erscheinung liegt der Grund offenbar darin, dafs diese Zinnauflösung besonders durch das darüber stehende Wasser eine immer fortgehende Zersetzung erleidet, wodurch überall in der untern Flüssigkeit salzsaures Zinn mit Ueberschufs an Grundlage vorhanden ist, welches daher längs des ganzen eingesenkten Theils des Zinnstabs reducirt wird *).

*) S. die vorhergehende Anmerkung.

Vierter Abschnitt.

Von den Bedingungen, unter welchen Metallreductionen durch Einwirkung einer einfachen galvanischen Kette aus zwei festen und einem flüssigen Leiter erfolgen können.

Wenn unser bisheriges Bemühen dahin ging, die Metallreductionen, welche wir im zweiten und dritten Abschnitt abgehandelt haben, aus dem Gebiete des Galvanismus, wohin man sie verpflanzt, wiederum zurück in das der Chemie zu versetzen, so scheint ein gleiches Unternehmen mit den Reductionen, welche durch die einfache galvanische Kette aus zwei festen und einem flüssigen Leiter hervorgebracht werden, kaum denkbar zu seyn; denn wie sollte es möglich seyn, aus einer chemischen Verwandtschaft die hier vorkommende Erscheinung erklären zu können, zufolge deren jedes Metall, das in Berührung mit einem andern negativ elektrisch wird, bei bewirkter Berührung der beiden Metalle und hergestellter leitender Verbindung mit der Metallauflösung zur vollkommenen Reduction des aufgelösten Metalls geschickt ist; dafs also auf diesem Wege nicht nur dasselbe Metall, sondern, der chemischen Verwandtschaft ganz entgegen, sehr leicht oxydirbare durch schwer zu oxydirende Metalle reducirt werden: so z. B. Silber durch Silber, Platin, Kohle; Kupfer durch Kupfer, Platin u. s. w.; Blei durch Zinn, Kupfer u. s. w. Die Tendenz dieser meiner Untersuchungen über diese Erscheinungen war auch keinesweges dieselbe, wie bei den frühern. Denn ich ging nicht darauf aus, diese Reductionen für die Chemie ausschliefslich zu vindiciren, sondern nur zu erforschen, ob nicht dennoch auch hier irgend ein Zusammenhang mit der chemischen Verwandtschaft *statt* finde, so dafs zwar die galvanische Action der

Hauptgrund der eintretenden Reductionen bleibe, die chemische Verwandtschaft dagegen hinzutreten müsse, wenn ein bedeutendes Product erfolgen solle. Ich untersuchte demnach

1) in wiefern es gleichgültig sei oder nicht, welches Metall man als das negative anwende; d. h. ob es blos darauf ankomme, dafs das gebrauchte Metall mit dem positiven galvanische Action hervorzubringen geneigt sey. Dasselbe untersuchte ich
2) in Ansehung des positiven Metalls, und suchte sodann
3) auszumitteln, ob sich ein Unterschied zeige, wenn man eine galvanische Kette, die einmal bei irgend einer Metallauflösung eine vorzügliche reducirende Thätigkeit gezeigt hat, auf andere Metallauflösungen einwirken läfst. Endlich war die Untersuchung darauf zu richten
4) ob auf die Art und Weise, wie die leitende Verbindung zwischen dem positiven Metall und der Metallauflösung bewirkt wird, etwas ankomme; namentlich, ob es ohne bedeutenden Einfluſs auf die Reduction bleibe, man möge nun diese durch thierische Blase, wie es gewöhnlich der Fall ist, oder durch Papiere u. s. w., oder durch Metalle bewirken. Als Resultat meiner Untersuchungen über diese Punkte kann vorläufig folgendes angegeben werden.

1. Was die zuerst aufgeworfene Frage betrifft: so ist es zwar nicht ganz gleichgültig, ob zu einem positiven Metall *a* das Metall *b* oder *c* oder *d* u. s. w. als das negative Metall angewandt wird. Denn durch die gröfsere elektrische Spannung und andere unbekannte Umstände wird die Reduction bei dem einen früher oder häufiger oder regelmäfsiger u. s. w. erfolgen, als bei dem andern; aber von wesentlichem Einfluſs ist die Wahl des ne-

gativen Metalls doch nicht, weil, wenn nur die andern Bedingungen erfüllt sind, die Reduction immer erfolgt *). So z. B. wird das Bleisalz immer reducirt, das positive Metall, z. B. Zink, mag nun mit Blei, Kupfer, Silber oder Platin verbunden werden; nur wird, wie gesagt, die Reduction schneller und stärker erfolgen, wenn Platin, als wenn Blei als negatives Metall angewendet wird.

2. In Beziehung auf die 2te und 3te Frage ergiebt sich dagegen, dafs das positive Metall einen wesentlichen Einfluſs auf das Gelingen der Reduction äufsert, so dafs diese nur dann erfolgt, wenn das positive Glied der Kette aus den Metallen *a* .... *b*, nicht aber wenn es aus denen *e* .... *g* gewählt wird; gleichviel übrigens, welches Metall als negativ wirkt; so dafs (für ein gegebenes Salz) eine bestimmte Kettenverbindung sich wirksam zeigt, während eine andere ohne alle Wirkung bleibt, obgleich bei der erstern weit weniger galvanische Action als bei der zweiten Statt findet; z. B. eine Kette, deren positives Metall Zink ist, reducirt Bleisalze, wenn sogar zum negativen Metall Blei gewählt wird, während eine andere, deren positives Glied Blei ist, nicht zu reduciren im Stande ist, wenn selbst Platin das negative Glied bildet; und dennoch ist die erste Kette in anderer Hinsicht weit weniger wirksam, als die zweite. Damit hängt die Bemerkung zusammen

3. dafs für ein jedes gegebene Salz nur bestimmte Metalle als positive Leiter dienen können, von denen eins oder mehrere zur Reduction eines

*) Jedoch wird das negative Metall kein solches seyn dürfen welches das aufgelöste schon auf chemischem Wege zu reduciren im Stande ist, wie sich dies übrigens von selbst versteht.

andern Metallsalzes durchaus untauglich sind. So z. B. sind die Metalle von Zink bis Kupfer und Quecksilber gleich vermögend als positives Glied der galvanischen Kette zu dienen, um Silbersalze vollkommen zu reduciren, während aus ihnen zur Reduction der Bleisalze nur Zink und kaum das Eisen geschickt sind; Blei hingegen, Zinn, Kupfer u. s. w. durchaus keine Reduction bewirken, mit welchem negativen Metall sie auch verbunden werden mögen.

4. Bei genauer Prüfung der Fälle, in welchen bestimmte Metalle (als positive Glieder der Kette) Reductionen zu bewirken oder nicht zu bewirken vermögen, ergab sich das nicht unwichtige Gesetz: dafs nur eine solche Kette das aufgelöste Metall zu reduciren im Stande sey, deren positives Metall auch auf chemischem Wege (durch nähere Verwandtschaft) diese Wirkung hervorbringt; wonach für jedes gegebene Metallsalz leicht bestimmt werden kann, welche Ketten wirksam und welche unwirksam seyn werden*).

Die Allgemeinheit dieses Gesetzes habe ich durch alle Versuche, welche ich in zahlreicher Menge hierüber angestellt habe, vollkommen bestätigt gefunden. Ein Paar derselben mögen gleichsam beispielsweise hier Platz finden. Es findet sich nämlich, dafs 1. essigsaures oder salpetersaures Blei durch Ketten von Zinkgold, Zinksilber, Zinkkupfer und selbst durch Ketten von Zinkblei reducirt wird, während durch Bleikupfer, Bleisilber und Bleiplatin keine Reduction erfolgt, (noch weniger, wenn das + Metall, Zinn,

*) Man braucht nämlich nur in der elektrischen Reihe der Metalle das positive Glied aus denjenigen zu wählen, welche von dem aufgelösten (exclusive) abwärts bis zum Zink gehen. Das negative Glied kann alsdann von dem Platin bis ebenfalls zu dem aufgelösten (inclusive) gewählt werden.

Kupfer oder Silber ist). Auf ähnliche Weise werden 2. die Kupfersalze reducirt, wenn das positive Metall der einwirkenden Kette Zink, Eisen, Blei, Zinn ist, also auch durch Bleikupfer oder Zinnkupfer; dagegen zeigen sich Ketten aus Kupfersilber und Kupferplatin u. s. w. unwirksam. Endlich 3. wurde salpetersaures Silber durch alle Ketten reducirt, deren positive Glieder von Zink bis zum Kupfer und Quecksilber waren, also auch durch Kupfersilber und Quecksilber; dagegen waren Ketten von Silbergold und Silberplatin unwirksam. In Beziehung auf diese Versuche ist jedoch zu bemerken, dafs man, um solche genaue Resultate zu erhalten, Metallsalze wählen müsse, die von andern Metallsalzen ganz rein und möglichst neutral, d. h. ohne freie Säure sind. Denn im Fall einer Beimischung anderer Mittelsalze, besonders eines weniger oxydirbaren Metalls, kann man leicht getäuscht werden und auf Ausnahmen von dem eben aufgestellten Gesetze zu stofsen glauben*).

Ist inzwischen die im Metallsalze enthaltene freie Säure von bedeutender Menge: so wird in manchen Fällen auch durch solche Ketten noch eine Reduction bewirkt werden, bei denen dasselbe Metall, welches aufgelöst ist, als positives Metall angewandt wird. Dieses aber dient zur Bestätigung und Bekräftigung des aufgestellten Gesetzes. Denn in einer solchen Metall-

*) Ein Beispiel wird dies deutlich machen. Ich liefs vor langer Zeit in einer Officin eine Auflösung von essigsaurem Blei bereiten, um mich derselben zu diesen galvanischen Versuchen zu bedienen. Als ich sie der Wirkung einer Bleikupferkette aussetzte, sah ich zu meinem Erstaunen, dafs nach einiger Zeit der Kupferstab mit einem weifsen Metall schwach belegt war. Bei näherer Prüfung zeigte es sich jedoch, dafs dieses reducirte Metall nicht Blei, sondern Silber war, das in geringer Menge (als essigsaures Silber?) in dem Bleizucker sich vorgefunden *hatte*.

Metallauflösung mit freier Säure wirkt oft dasselbe Metall reducirend, wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben. Man kann daher mit Bestimmtheit auf freie Säure der Metallauflösung schliefsen, wenn galvanische Ketten, deren positives Glied aus demselben Metall welches aufgelöst ist, besteht, noch eine schwache Reduction zu bewirken vermögen. So z. B. wurde das salpetersaure Blei oft noch durch eine Kette von Bleigold schwach reducirt, während dieses bei dem essigsauren, vollkommen neutralen Blei (*Extractum saturni*) niemals geschah. Auf ähnliche Art zeigte bei dem käuflichen schwefelsauren Kupfer, so wie bei dem gewöhnlichen salpetersauren Kupfer, die Kupfersilberkette Reduction, während diese gänzlich wegfiel, wenn diese Salze durch anhaltendes Kochen mit Kupferoxyd möglichst neutralisirt und frisch angewandt worden waren, ehe noch ein Theil des Oxyds daraus niedergefallen.

Zur Beantwortung der 4ten Frage, über den Einfluſs der leitenden Verbindung zwischen der Metallauflösung und dem positiven Metall sind ebenfalls mehrere Versuche angestellt worden, woraus Folgendes hervorging.

1. Die Reduction geht vorzüglich schnell und stark von statten, wenn die leitende Verbindung durch thierische Blase in der gewöhnlichen Art bewerkstelligt wird, indem man die Metallauflösung in eine Röhre thut, deren untere Oeffnung mit Blase verschlossen ist, und diese Röhre in ein Gefäfs mit Wasser setzt, worin das positive Metall sich befindet, während das mit demselben verbundene negative Metall in der Metallauflösung sich endigt.

2. Schwächer und langsamer ist hingegen die Wirkung, wenn die Blase oder ungeleimtes Papier u. dgl. als Leitungsbogen zwischen der Metall-

auflösung und der das + Metall umgebenden Flüssigkeit angewandt wird.

3. Durchaus keine Wirkung, oder in seltenen Fällen nur eine sehr unbedeutende, erfolgt, wenn die Leitung durch einen Metalldrath bewirkt worden ist.
4. Um den Grund dieser Erscheinung auszumitteln, untersuchte ich zuerst das Verhalten der Blase, mit der die untere Oeffnung der Röhre verschlossen ist, zu der in der Röhre enthaltenen Metallauflösung, und da ergab es sich, dafs die Blase, wenn sie trocken ist, die Röhre vollkommen verschliefst, so dafs von dem Inhalt keine Spur nach aufsen dringt, wohl aber im Gegentheil der Flüssigkeit einen Durchgang gestattet, wenn sie (die Blase) von aufsen mit Wasser umgeben ist, so dafs man sich nach wenigen Minuten, oft auch früher, durch Reagentien überzeugen kann, dafs von der in der Röhre enthaltenen Auflösung etwas in das äufsere Wasser gedrungen ist.

Da nun dasselbe, nur im schwächern Grade, bei der Anwendung der Blase oder des Papiers u. dgl. in der beim zweiten Versuch angegebenen Art Statt finden mufs, während ein Uebergang der Metallauflösung zu der das positive Metall umgebenden Flüssigkeit durchaus unmöglich ist, wenn die Leitung durch einen Metalldrath geschieht: so können wir als zweites Gesetz für die Reduction der Metallauflösung durch galvanische Ketten aufstellen,

> dafs die Reduction nur dann erfolgt, wenn die Metallauflösung auch mit dem positiven Metall in ununterbrochene und unmittelbare Verbindung gesetzt wird.

Für die Richtigkeit dieses Gesetzes zeugen folgende Versuche:

1. Eine Auflösung des salpetersauren Silbers in absolutem Alkohol wurde in eine Röhre gethan, deren untere Oeffnung mit Blase verschlossen war, und der Zinkplatinkette ausgesetzt, nachdem das Gefäfs, in welches die Röhre und der Zinkstab eingesenkt werden sollten, zur Herstellung der leitenden Verbindung, mit Alkohol gefüllt worden war. Es erfolgte nach $\frac{1}{4}$ Stunde keine Wirkung. Um inzwischen der Einwendung auszuweichen, als wäre aus dem Grunde keine Reduction erfolgt, dafs das Zink in Alkohol nicht oxydirt werden kann, welches die erste Bedingung einer wirksamen galvanischen Kette sey, wurden nunmehr in den das Zink umgebenden Alkohol einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure gethan. Dennoch erfolgte keine Spur von Reduction, obgleich das Zink unter Entwickelung vieler Luftblasen oxydirt wurde. Erst nach mehreren Stunden ging die Reduction wirklich vor sich, und ich erfuhr bald, dafs die Wirkung sehr beschleunigt werden konnte, wenn entweder die Blase ein wenig mit Wasser befeuchtet wird, oder wenn man zur Verschliefsung der Röhre, statt der gewöhnlichen Schweinsblase, das sehr dünne Schafhäutchen eines neugebornen Kalbes*) nimmt.

Der Grund der sehr langsamen und verzögerten Reduction lag daher, in dem angegebenen Falle, nicht in dem Mangel der Oxydation des Zinks im Alkohol, oder etwa in der vergleichungsweise mit dem Wasser schlechtern galvanischen Leitung des Alkohols, sondern einzig und allein darin, dafs der Alkohol die

*) *Alantois*, welches man seiner Dünne und Leichtigkeit wegen zu Luftbällen und dergleichen anwendet.

Schweinsblase nur nach mehreren Stunden so zu durchdringen vermochte, dafs der enthaltenen Flüssigkeit ein Durchströmen gestattet ward, welches hingegen bei dem dünnen Schafhäutchen, oder wenn die Blase mit Wasser befeuchtet war, weit früher erfolgte. Dafs dem wirklich so sey, davon konnte ich mich leicht überzeugen, indem ich

2. zwei Röhren mit salpetersaurer Silberauflösung in Alkohol, deren untere Oeffnung bei der einen mit Schweinsblase und bei der andern mit einem Schafhäutchen verschlossen war, ohne Veranstaltung einer galvanischen Einwirkung in Gläser mit Alkohol setzte. Denn nach kaum ¼ Stunde zeigte der Alkohol, der die letzte Röhre umgab, einen Gehalt an salpetersaurem Silber durch Reaction auf Salzsäure, welches in dem andern Glase nach einer Stunde und manchmal selbst nach 1½ Stunde kaum der Fall war; obgleich nach längerer Zeit in dem einen wie in dem andern Falle der Alkohol salpetersaures Silber enthielt.
3. Einen noch sicherern Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht erhielt ich, als ich die Blasen, mit denen die eine Oeffnung der Röhre verschlossen war, entweder mit einer wässrigen Auflösung des arabischen Gummi's oder mit der Auflösung eines Harzes in Weingeist bestrich und trocknen liefs; ich füllte sie dann mit salpetersaurem Silber in Alkohol, und setzte die Röhre deren Blase mit Gummi bestrichen war, in Alkohol, oder die, deren Blase mit Harz gefirnist war, in Wasser; es erfolgte in der einen wie in der andern keine Spur einer Reduction, wie lange ich sie auch der Zinkplatinkette aussetzen mochte.

'e Bleisalzauflösung wurde in eine Röhre ge-
, in deren untere Oeffnung ein Platindrath

eingekittet war. Die Röhre wurde alsdann mit dem Platindrath in ein Gefäfs mit Wasser gesetzt, worin ein Zinkstab stand, und der mit dem Zink verbundene Platindrath durch die obere Oeffnung in die Metallauflösung geleitet. Es erfolgte durchaus keine Spur einer Reduction.

5. Dasselbe war der Fall, als ich eine Zinn- und eine Kupferauflösung auf diese Art der Zinkplatinkette aussetzte; auch hier erfolgte nicht die geringste Reduction.

Wir sind demnach auf zwei wichtige Bedingungen gestofsen, unter welchen allein die Metallreductionen durch galvanische einfache Ketten bewirkt werden können. Die eine zwar, die letztere nämlich, kann nur mit einer Ausnahme als wahr aufgestellt werden, wovon bald mehr die Rede seyn wird; mit der andern hingegen, der zuerst aufgestellten, hat es durchaus und überall seine Richtigkeit, so dafs wir schlechterdings niemals eine Spur von Reduction erfolgen sehen, wenn das positive Metall nicht ein solches ist, welches das aufgelöste durch chemische Verwandtschaft schon an und für sich zu reduciren vermag, daher für manche der angegebenen Fälle auch noch dasselbe Metall, welches in der Auflösung enthalten war, als das positive Glied der Kette angewandt werden konnte. Ja selbst der Grad der durch die galvanische Kette bewirkten Reduction, so wie ihre Schnelligkeit oder Langsamkeit, steht im Verhältnisse mit der Art und Weise wie das positive Metall das aufgelöste auf chemischem Wege zu reduciren vermag, so dafs z. B. schwefelsaures Kupfer durch eine Kette von Bleikupfer nur schwach reducirt wird, etwas stärker durch eine von Eisenkupfer, und am stärksten durch Zinnkupfer. Aber gerade so verhalten sich eben Blei, Eisen und Zinn, wenn man sie auf eine Auflösung des schwefelsauren Kupfers wir-

ken läfst. Die stärkste und schnellste Reduction bewirkt nämlich das Zinn, schwächer und langsamer wirkt das Eisen, und in noch geringerem Grade ist es beim Blei der Fall. Ferner werden durch Ketten, deren positives Metall Eisen ist, das salzsaure Zinn, essigsaure Blei und salpetersaure Silber theils gar nicht, theils in sehr geringem Grade reducirt, weil diese Salze auch auf gewöhnlich chemischem Wege sich nur schwer oder gar nicht durch Eisen reduciren lassen. Fassen wir nun die beiden aufgefundenen Bedingungen in ein Gesetz zusammen, so werden wir dieses so ausdrücken können:

die Metallreduction durch galvanische Ketten erfolgt nur dann, wenn das positive Metall, welches durch chemische Verwandtschaft das aufgelöste regulinisch darzustellen vermag, auch in unmittelbare Verbindung mit der, wenn auch sehr verdünnten, Metallauflösung gesetzt ist.

Zufolge dieses Gesetzes ist nun die reducirende Wirkung der galvanischen Ketten, wenn auch nicht ein und dasselbe mit demjenigen Prozesse, welchen wir in dem zweiten Abschnitte als die Reduction eines weniger oxydirbaren Metalles durch ein anderes leichter oxydirbares Metall kennen gelernt haben, so doch wenigstens ihm sehr nahe verwandt. Der Unterschied liegt nämlich darin, dafs dort unter günstigen Umständen das reducirte Metall nicht unmittelbar und an dem reducirenden (oder das aufgelöste an dem in der Säure sich auflösenden) sondern entfernt von ihm in baumähnlichen Verzweigungen an dem reducirten selbst sich anlegt, während hier das regulinisch-ausgeschiedene Metall im Allgemeinen nicht an dem positiven als dem reducirenden Metall angesetzt wird, sondern anfangs an der Spitze des negativen Metalls, was jedoch zu dem Ende mit dem

positiven oder reducirenden Metalle in Verbindung stehen mufs, weiterhin aber ebenfalls in baumähnlichen Verzweigungen an dem bereits ausgeschiedenen selbst. Was inzwischen die Verwandtschaft der beiden Fälle noch mehr beurkundet, ist, dafs wenn wir auf die günstigen Umstände sehen, welche, nach dem oben Angegebenen, Bedingungen der schönen Vegetation des dargestellten Metalls sind, wir sie dem Wesen nach gleichartig finden mit denjenigen, auf welche es bei der Reduction durch galvanische Ketten ankömmt. Denn das Verdünnen der Auflösung mit Wasser, das Eintauchen des reducirenden Metalles mit geringer Masse, oder was dasselbe ist, das Umgeben des reducirenden Metalles mit einer geringen Quantität der Auflösung, deuten im Grunde auf nichts anderes, als dafs das reducirende Metall zwar in einer immerwährenden ununterbrochenen Verbindung mit der Auflösung seyn mufs, dafs es aber nur mit einer kleinen Masse in Berührung kommen darf, welche, sobald das darin enthaltene Metall reducirt ist, von einer neuen geringen Quantität ersetzt wird. Gerade dasselbe findet auch bei der Einwirkung galvanischer Ketten Statt. Auch hier mufs das positive (reducirende) Metall in ununterbrochener Berührung mit der Metallauflösung seyn, und auch hier nur in geringer sich immer ersetzender Quantität.

Indem wir nun die Analogie der beiden Fälle weiter verfolgen, erhalten wir einen hinlänglichen Grund, auch bei Einwirkung der galvanischen Ketten das positive (reducirende) Metall als das ursprünglich wirkende anzunehmen, so dafs nämlich von ihm die Reduction ausgeht; daher man denn auch, wenn man genau darauf achtet, an dem positiven Metall immer etwas von dem aufgelösten reducirt findet, so wie, wenn die galvanische Kette

gar nicht angewandt wird, die gänzliche Reduction des aufgelösten Metalles wirklich in der äufsern die Röhre umgebenden Flüssigkeit an dem reducirenden Metall von statten geht. Weil jedoch die Metallauflösung nur in sehr kleinen Quantitäten zu dem reducirenden Metalle gelangt: so wird auch hier, wie in jenem analogen Falle, das reducirte Metall, wenn ihm eine günstige Stelle dargeboten wird, sich eher hier als an dem reducirenden Metalle selbst krystallinisch anlegen. Eine solche Stelle bietet nun aber das negative Metall wahrscheinlich dadurch dar, dafs sich an demselben der Wasserstoff des zersetzten Wassers, wenn auch in noch so unbedeutender Quantität, darstellt oder darzustellen strebt. Das mit dem positiven Metall in unmittelbarer Berührung gestandene Theilchen der Metallauflösung wird daher durch nähere Verwandtschaft reducirt, legt sich jedoch nicht sogleich regulinisch an, sondern zersetzt vielmehr das angränzende noch aufgelöste, welches dieselbe Wirkung auf das nachbarliche ausübt, und sofort durch die Blase oder das Papier, bis das mit der Spitze des negativen Metalls in unmittelbarer Berührung stehende reducirt wird, und sich an dieser Stelle krystallinisch anlegt. Die aufgestellten nothwendigen Erfordernisse, zu einer wirksamen Kette sprechen offenbar für die Richtigkeit dieser Ansicht. Doch mögen noch folgende Erfahrungen zur Bestätigung angeführt werden.

Ich setzte im Juli 1813 essigsaures Blei unter den angegebenen günstigen Umständen der Einwirkung einer Eisensilberkette aus. Nach mehreren Stunden sah ich noch keine Spur einer Reduction, und überhaupt nicht die geringste Veränderung. Dasselbe war der Fall nach 24 Stunden, und selbst nach 2 Tagen. Als ich es aber nach 4 Tagen zufällig wieder betrachtete, nahm ich eine seltsame Erscheinung wahr. Der Silberdrath war nämlich nach wie

vor vollkommen rein, ohne eine Spur des reducirten Bleies zu enthalten. Das äufsere Wasser hingegen, welches die Röhre mit der Bleiauflösung umgab, stellte eine trübe rothbraune Auflösung dar, so wie auch die farbenlose Bleiauflösung in der Röhre eine schwache gelbe Farbe angenommen hatte. Ich erkannte bald die äufsere Flüssigkeit als eine Auflösung des essigsauren Eisens*), und war nur erstaunt, kein Blei reducirt zu finden, als ich endlich durch die trübe Auflösung nach dem Eisenstabe sah, und ihn mit den schönsten reducirten Bleiblättern belegt erblickte, deren Durchmesser beinahe $\frac{1}{3}$ Zoll betrug. Diese Erscheinung findet in dem Angegebenen ihre vollkommene Erklärung. Das Eisen nämlich ist im regulinischen Zustande durchaus unfähig, das Bleisalz zu reduciren, so wie mehrere andere Metallsalze, von denen wir in der Folge sprechen wollen, und vermag es nur dann, wenn es in der wässrigen Auflösung desselben sich oxydirt hat; aber ehe dies in dem angeführten Falle geschehen war, war der gröfste Theil des in der Röhre enthaltenen essigsauren Bleies durch die Blase in die äufsere Flüssigkeit übergegangen, das oxydirte Eisen wirkte daher gleichsam auf eine koncentrirte Auflösung, und das reducirte Blei legte sich unmittelbar an dasselbe an, weil es theils durch die Concentration, theils durch das sich zugleich bildende und nur mechanisch aufgelöste Eisenoxyd verhindert ward, durch wechselseitige Auflösung und Reduction bis zu dem negativen Metall zu gelangen. Wäre hingegen, wie man gewöhnlich bei der Wirkung einer galvanischen Kette annimmt, die Reduction unmittelbar Wirkung des negativen Metalls zufolge des daselbst frei gewordenen Wasser-

*) Von derselben war auch etwas durch die Blase in die Röhre gedrungen, wie dies bei dergleichen Umständen oft der Fall ist.

stoffs: so wäre der Grund nicht einzusehen, warum bei dem angefürten Versuche nicht eine Spur von Blei durch die wirksame Eisensilberkette reducirt werden konnte? Wollte man aber aus der angeführten Erscheinung bei der Wirkung der galvanischen Kette gerade umgekehrt sich berechtigt glauben, die im zweiten Abschnitt untersuchte Reduction eines Metalles durch ein anderes, der dort angegebenen Gründe ungeachtet, als galvanische Wirkung zu betrachten, um gleiche Wirkung aus einer gleichen Ursache zu erklären: so wollen wir gern zugestehen, dafs das, was wir oben durch Krystallisationsanziehung allein zu erklären streben (weil wir die Nothwendigkeit der auf galvanische Wirksamkeit gebauten Erklärungsweise ausschliefsen wollten) noch besser erklärbar ist, wenn man die galvanische Action, welche zwischen dem reducirenden und dem bereits reducirten Metall Statt findet, zu Hülfe nimmt. Und es ist auch in der That eben so wenig zu zweifeln, dafs die galvanische Action das Anlegen des regulinisch ausgeschiedenen Metalles an dem bereits reducirten befördert und unterstützt, als es gewifs ist, dafs durch das reducirende Metall, durch das ausgeschiedene Metall und durch die Flüssigkeit wirklich eine galvanische Kette gebildet wird. Nur kann dort die galvanische Action unmöglich eine so selbstständige Rolle spielen, als bei der gegenwärtig von uns untersuchten Metallreduction durch galvanische Ketten; weil, um zu den oben aufgestellten Gründen noch einiges hinzuzufügen, in vielen Fällen die Metallreductionen, welche durch unmittelbare Einwirkung des reducirenden Metalles entstehen, an einem ganz entgegengesetzten Ende erfolgen müssen, als wo sie wirklich erfolgen. Betrachten wir z. B. den v. Grotthuss angegebenen Versuch, wo über salpetersaures Kupfer salpetersaures Silber geschichtet und ein Kupferstab eingesenkt wird. Ist das Kupfer-

salz von der oben angegebenen Beschaffenheit, so wird sich an dem Silberbäumchen ein Kupferbäumchen anlegen, welches sich in die Kupferauflösung hinein verlängern wird. Wäre nun das Anlegen des ausgeschiedenen Metalls an dem bereits reducirten einzig und allein die Wirkung der galvanischen Kupfersilberkette: so würde zwar der Grund von dem Wachsthum des Silberbäumchens, so wie von der Reduction der ersten Kupfertheilchen, vollkommen erklärbar, aber von dem Fortwachsen des Kupferbäumchens in der Kupferauflösung wäre kein Grund einzusehen. Denn mit der Bildung der ersten Kupfertheilchen ist von neuem eine galvanische Kette, Silberkupfer nämlich, entstanden, welche, der Richtung nach, der ersten Kupfersilberkette entzogen ist, indem bei der zuerst gebildeten Kette der negative Pol nach unten, bei der später gebildeten hingegen nach oben hervortritt. Wenn also noch ferner diese Ketten wirksam sind: so könnte es nur in der Mitte des Silberbäumchens seyn, keinesweges aber an dem neu gebildeten Kupferbäumchen. Noch deutlicher zeigt sich dies, wenn man den Versuch in der Art anstellt, dafs man über einer Bleiauflösung eine von Silber bildet, und in diese ein Bleistäbchen steckt. In diesem Falle wird sich nämlich die Bleivegetation an die des Silbers ansetzen und in die Bleiauflösung sich verbreiten, obgleich durch die ersten Bleiblättchen eine galvanische Kette sich gebildet hat, deren negativer Pol nach oben gekehrt ist, und die Reduction sich nicht an dem positiven Blei anlegen sollte.

Es wurde vorher von einer Ausnahme gesprochen, welche bei der Untersuchung über die zweite Bedingung sich ergeben hat. Es ist daher nöthig, dafs wir darauf zurückkommen. Es wird nämlich das salpetersaure Silber von einer Zinkplatin- oder Kupferplatinkette selbst dann re-

ducirt, wenn die leitende Verbindung der Auflösung mit der das positive Metall umgebenden Flüssigkeit durch Metall (einen Platindrath) hergestellt ist, obgleich diese Reduction äufserst langsam und in sehr geringem Grade von statten geht. Wir glauben jedoch dieser einzigen Ausnahme wegen die aufgestellte Bedingung dennoch nicht aufgeben zu müssen, sondern sind geneigt diese Reduction des Silbers daraus zu erklären, dafs die edlern Metalle überhaupt, und das salpetersaure Silber insbesondere sich so leicht durch Licht und Wärme von selbst reduciren. Daher denn die geringe Quantität Wasserstoff, welche sich am negativen Pol darstellt, vollkommen hinreichend ist, eine geringe Reduction zu bewirken. Wahrscheinlich wird derselbe Erfolg bei dem Gold- und Platinsalze, und vielleicht auch bei den Quecksilbersalzen, aber auch nur bei diesen, statt finden; hingegen bei den übrigen, nicht ohne eine andere materielle Substanz regulinisch herzustellenden Metallen, wird eben so wenig, wie bei den Blei-, Zinn- und Kupfersalzen, irgend eine Reduction erfolgen, wenn die Leitung durch ein Metall geschieht, oder, was dasselbe ist, wenn das reducirende positive Metall nicht in unmittelbarer Berührung mit der Metallauflösung gesetzt wird. Wenn nun die bisherigen Untersuchungen uns zu dem Schlufse berechtigen, dafs auch bei Metallreductionen durch galvanische Ketten, aus zweien Metallen und einer wässrigen Flüssigkeit in der nähern chemischen Verwandtschaft des reducirenden positiven Metalles der ursprüngliche und wesentliche Grund derselben liege, während allerdings es einer galvanischen Action (dem am negativen Pol frei werdenden Wasserstoff) mit zuzuschreiben ist, dafs das regulinisch dargestellte in krystallinischer Gestalt an dem negativen Metall sich anlegt: so *dürfen* wir uns schmeicheln, die drei ver-

schiedenen Arten, wie die Reductionen der Metalle nach dem gegenwärtigen und den beiden vorhergehenden Abschnitten erfolgen, unter einen einfachen Gesichtspunkt, nämlich unter den der nähern Verwandtschaft, gebracht zu haben, wobei wir jedoch in dem letzten Falle eine wesentliche und in den beiden ersten Fällen eine mehr oder weniger befördernde Mitwirkung des Galvanismus nicht haben absprechen können.

Schluſs.

Zum Beschlusse dieser Abhandlung wird es zweckmäſsig seyn, einige Worte über die Bedeutung des Ausdrucks chemische Verwandtschaft zu sagen. Denn indem wir sie in den bisherigen Untersuchungen zum Erklärungsgrunde der Metallreductionen gemacht haben, haben wir nach den gewöhnlichen Begriffen sie in die verhältnissmässig grössere Oxydirbarkeit des reducirenden Metalls, als des aufgelösten, und somit in dessen nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff gesetzt; und doch haben wir an mehreren Stellen Manches gesagt, was einer solchen Verwandtschaft widerspricht. Und gehe man doch überhaupt die Grundsätze einzeln durch, nach welchen jene nähere Verwandtschaft des reducirenden Metalls zum Sauerstoff, woraus man bisher die Reduction der Metalle einzig und allein erklärt hat, genauer zu bestimmen versuchen möchte: immer wird man auf widersprechende Erscheinungen stoſsen. So z. B. wenn wir die nähere Verwandtschaft nach Berthollet in die Quantität Sauerstoff setzen wollen, welche die Metalle verdichten können, ohne in Säuren überzugehen: so müſsten auſser Eisen

auch der Arsenik, das Spiefsglas und das Zinn das Zink aus den Auflösungen reduciren, nicht aber umgekehrt das Zink die drei letzten Metalle, weil alle diese Metalle sich mit mehr Sauerstoff verbinden können als das Zink; und aus gleichem Grunde müfste das Blei durch das Zinn reducirt werden können. Auf dieselben Widersprüche stöst man, wenn man die nähere Verwandtschaft nach der Quantität des Sauerstoffs bestimmen will, mit welchem die Metalle sich durch Einwirkung der Salpetersäure verbinden. Aber auch der Grad der Leichtigkeit, mit der die Metalle sich mit dem Sauerstoff verbinden, kann keinen Maasstab für die nähere Verwandtschaft angeben: denn nach Thomson's richtiger Bemerkung verliert der Arsenik in sehr kurzer Zeit seinen Glanz in der freien Luft, und dennoch ist seine Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht so grofs als die des Zinnes, welches Jahre lang der Luft ausgesetzt seyn kann, ohne seinen Glanz zu verlieren*). — Wenn wir aber auch diese Schwierigkeiten unberücksichtigt lassen wollen, so wird man doch zugeben, dafs es für die Einsicht in die Natur der chemischen Verwandtschaft sehr wichtig ist, ob man einen Einfluſs des Auflösungsmittels auf die Reduction annimmt oder nicht. Man war bisher geneigt diesen Einfluſs zu leugnen, und hat daher angenommen, dafs wenn ein Metall im Stande sey, ein anderes aus seiner Auflösung *a* zu reduciren: so wirke es auch, wenn dieses in der Substanz *b* aufgelöst ist. Die von Klaproth zuerst bekannt gemachten Reductionen einiger Metalle aus ihren alkalischen Auflösungen, welche nach denselben Gesetzen wie bei den Auflösungen in Säuren erfolgen, scheinen vorzüglich diese Ansicht bestätigt zu haben. Da jedoch mehrere Erscheinungen bekannt waren, welche uns deutlich darthun, dafs die

*) *System* der Chemie I. S. 365.

nähere Verwandtschaft des reducirenden Metalls nicht immer dieselbe ist, wenn das darzustellende Metall in verschiedenen Auflösungsmitteln enthalten: so hat man angenommen, dafs aufser der nähern Verwandtschaft zum Sauerstoff auch noch die Auflöslichkeit des reducirenden Metalls in demselben Menstruum, in dem das darzustellende Metall enthalten ist, als Bedingungen zur Reduction festgesetzt werden müsse: eine Regel, die wieder ihre Ausnahmen hat.

Endlich könnte man noch eine Erfahrung, welche wir bei den durch frischen Eisenvitriol bewirkten Reductionen des Goldes und Silbers gemacht haben, als Erklärungsgrund mancher Anomalieen betrachten wollen, und daher geneigt seyn, als allgemeines Gesetz anzunehmen, dafs ein bestimmtes Metall nur in einem gewissen Zustande der Oxydation ein anderes zu reduciren vermöge, während bei einem andern Zustande nicht nur diese Fähigkeit wegfalle, sondern sogar umgekehrt, das reducirte Metall dem aufgelösten das Menstruum entziehen und sich von neuem darin auflösen könne, ohne jedoch das aufgelöste eigentlich reducirende zu desoxydiren. Aber alle diese Angaben sind weder einzeln noch auch verbunden im Stande, das Verhalten der Metalle in Hinsicht ihrer Reduction auf nassem Wege vollkommen zu erklären. Wir erinnern in dieser Hinsicht auf die längst (schon seit Bergmann) bekannte Eigenschaft des Eisens, das Silber aus seiner Auflösung in Salpetersäure nicht reduciren zu können. Es ist über diese Erscheinung eine kleine sorgfältige Arbeit von Keir (1790) erschienen*), woraus als Resultat hervorging, dafs sowohl Bergmanns als

*) Versuche und Beobachtungen über die Auflösung der Metalle in Säuren u. s. w., von James Keir, übersetzt von Lentin. Göttingen 1791.

Bergmann's Ansicht über das Verhalten des Eisens zur Silberauflösung falsch sey, und dafs zwar das regulinische Eisen als solches das Silber nicht reduciren könne, wohl aber, wenn es in schwachem Grade durch die freie Säure der Silberauflösung oxydirt ist *). Ich habe diese Versuche von neuem angestellt und vollkommen bestätigt gefunden, dafs regulinisches Eisen, so lange es in diesem Zustande bleibt, den Silbersalpeter nicht zu zersetzen im Stande sey, wohl aber, wenn es oxydirt ist. Daher auch in der wässrigen Auflösung eines vollkommen neutralen salpetersauren Silbers nach langer Zeit allerdings Reduction erfolgt, wie Bergmann und Keir gefunden haben würden, wenn sie das Eisen mit der Silberauflösung beim freien Zutritt der athmosphärischen Luft nicht blos einige Stunden, sondern Tage lang in Berührung gelassen hätten. Demnach kann die Reduction durch die Verdünnung der Silberauflösung mit Wasser sehr befördert werden, so dafs oft schon nach 24 Stunden und noch früher die Reduction des Silbers erfolgt, insofern nämlich alsdann die Oxydation des Eisens auch früher eintritt. Dafs aber das Verhalten des Eisens wirklich darin seinen Grund hat, dafs es nicht im regulinischen, wohl aber im oxydirten Zustande das salpetersaure Silber zu reduciren vermag, ergiebt sich besonders daraus, dafs es in einer Auflösung dieses Silbersalzes in Alkohol nicht die geringste Veränderung hervorbringt, und durchaus keine Oxydation erleidet. Ich habe vor mir ein Stöpselglas, in dem schon seit mehr als drei Monaten Eisendräthe in einer solchen salpetersauren Silberauflösung in Alkohol aufbewahrt sind, ohne dafs eine Spur von redu-

*) Keir sagt dies nur mit andern Worten im Geiste der damaligen phlogistischen Chemie.

reducirtem Silber oder von Oxydation des Eisens sichtbar wäre. Dagegen stellt sich aus dieser Alkoholauflösung schnell das Silber regulinisch dar, wenn es auf schwach oxydirtes Eisen gegossen wird. Wie will man aber diese Erscheinung erklären, wenn man bedenkt, dafs eben dieses salpetersaure Silber durch Zink, Blei, Zinn, Kupfer und Quecksilber, und zwar in dem Grade schneller und vollkommener zersetzt und regulinisch dargestellt wird, je reiner diese Metalle von aller Oxydation angewandt worden sind. Man könnte zunächst glauben, den Grund in der Salpetersäure suchen zu müssen, indem diese mit dem Eisen keine beständige und unveränderliche Auflösung zu bilden im Stande sey, obwohl es noch immer nicht einzusehen wäre, wie bei einer Oxydation des Eisens diese Störung gehoben werde, oder wie das Zinn diese Reduction bewirken könne, da es sich fast gar nicht mit der Salpetersäure verbinden kann. Dieser Ansicht widerspricht aber die leichte Ausscheidung des Kupfers durch das Eisen aus seiner Auflösung in Salpetersäure. Wollte man aber die Ursache in dem Silber suchen, welches aus irgend einer unbekannten Ursache, vielleicht wegen der schweren Legirung mit dem Eisen in regulinischer Gestalt von diesem sich nicht scheiden lasse: so steht dieser Annahme die Leichtigkeit, mit welcher das Silber durch regulinisches Eisen aus seiner Verbindung mit der Schwefel- und Salzsäure, selbst mit der Essigsäure, reducirt wird, entgegen. Ja die Wirkung des Eisens auf geschmolzenes salzsaures Silber (Hornsilber) ist so stark, dafs, wie ich bereits vor längerer Zeit dargethan habe *), die Reduction desselben bei der blofsen Berührung des metallischen Eisens mit einem Stück Hornsilber

*) S. Gilbert's Annalen der Physik, Jahrg. 1812. S. 230.

vor sich geht. Man findet nämlich nach einiger Zeit oft schon nach einigen Minuten, dafs da, wo das Hornsilber das Eisen berührte, ersteres Punkte von metallischem Silber, und das zweite Spuren einer sich bildenden Flüssigkeit (salzsaures Eisen) zeigt. Nach längerer Zeit hingegen ist das ganze Hornsilber in Silber verwandelt, ohne die Gestalt verändert zu haben, und das Eisen hat sich in der Salzsäure im flüssigen Zustande aufgelöst. Endlich entgeht man auch dadurch den Widersprüchen nicht, wenn man das verschiedne Verhalten des Eisens zu dem salpetersauren und salzsauren Silber (das zu dem essigsauren und schwefelsauren unbeachtet lassend) daraus zu erklären sucht, dafs man nach Davy's Ansicht in letzterer Verbindung das Silber, so wie auch das Eisen in dem sich bildenden salzsauren Eisen, in metallischem Zustande betrachtet, und daher hier die Reduction des Silbers durch die nähere Verwandtschaft des metallischen Eisens zur Säure (*Chlorine*) begreiflich findet, während sie beim salpetersauren Silber aus dem Grunde nicht Statt finden soll, weil bei diesem aufser einer nähern Verwandtschaft zur Säure auch noch eine zum Sauerstoff vorhanden seyn müfste. Es wäre nämlich bei dieser Erklärungsweise nicht einzusehen, warum das Eisen durchaus unvermögend seyn soll, das salzsaure Zinn zu zersetzen, wovon ich mich durch vielfache Versuche überzeugt habe, indem ich sowohl vollkommen reines als auch schwach oxydirtes Eisen mit den verschiedensten Zinnauflösungen in Berührung brachte; und eben so wenig wäre 2. zu begreifen, warum Zinn und Kupfer ohne alle Wirkung auf trocknes Hornsilber bleiben, da doch das salpetersaure, wie bekannt, so leicht zersetzt wird, und zwar ohne Unterschied, es möge nun das Silbersalz in Wasser und Alkohol aufgelöst seyn, oder auch als trockenes Salz (Silberkrystalle) mit Zinn

und Kupfer in Berührung gebracht werden *). Endlich 3. bleibt es immerhin unbegreiflich, warum das Eisen, so lange es regulinisch ist, auch die Bleisalze (essigsaures und salpetersaures Blei) nicht reducirt. Alles dies, was gegen die bisherigen Erklärungsversuche gesagt worden ist, deutet zwar dahin, dafs der Grund dennoch im Eisen gesucht werden müsse, aber nicht nach Bergmann, in der zufälligen Beimischung fremder Substanzen, welche mit dem Eisen sich verbinden, da, wie Keir richtig bemerkt, jedes Eisen dieselbe Erscheinung hervorbringt: sondern in der Natur, in der chemischen Verwandtschaft des Eisens selbst. Und dieses mag genug seyn, um daran nur noch die Bemerkung anzuschliefsen, dafs es manche Erscheinungen giebt, die nach den bisher bekannten Gesetzen der chemischen Verwandtschaft nicht erklärt werden können, aber noch viel weniger als galvanische Wirkungen betrachtet werden dürfen: eine Bemerkung, zu der man auch sonst noch bei den Metallreductionen auf nassem Wege Gelegenheit genug findet. Wir müssen es daher nur eingestehen, dafs wir über diesen Zweig des chemischen Prozesses, trotz der mannigfaltigen Bearbeitung, besonders in technischer Hinsicht, noch keinesweges im Klaren sind, und dafs es sich wohl verlohnen möchte, diesen Gegenstand einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen, da die Resultate derselben von eben so grofsem Einflufse für die gesammte Chemie als für die Lehre vom Galvanismus seyn würden.

Auch in einer andern Hinsicht sind noch Untersuchungen übrig, die den vorliegenden Gegenstand betreffen. Denn was die Wirkung der galvanischen Säule in Rücksicht der Metallreductionen anbetrifft; so habe ich meine kaum angefangenen Versuche bis

*) In dem letzten Zustande wird es auch, eben so wie im aufgelösten, durch Zink und weniger durch Blei reducirt.

jetzt noch nicht fortsetzen können, und doch läfst sich erwarten, dafs wir durch Versuche mit der galvanischen Säule über Manches von dem Aufgestellten nähern Aufschlufs erhalten werden. So viel glaube ich jedoch nach den dargestellten Versuchen annehmen zu dürfen, dafs im Allgemeinen durch jede galvanische Säule, in wie fern sie die Zersetzung des Wassers bewirkt, auch die Metallreduction am negativen Pol erfolgen wird, weil die Metalle unmittelbar durch den sich entwickelnden Wasserstoff regulinisch ausgeschieden werden, und dafs daher auch dieser Erfolg im genauen Verhältnisse mit der Wasserzersetzung stehen wird. Aufserdem aber wird der Grad der Reduction von dem Verhalten des aufgelösten Metalls zu den brennbaren Stoffen und namentlich zu dem Wasserstoff abhängen. Daher denn auch durch manche galvanische Säule ein Metallsalz weniger und langsamer reducirt wird, als durch eine für diesen Fall wirksame Kette, während dieselbe Säule ein anderes mit grofser Schnelligkeit regulinisch darstellt, wie es keine einfache Kette zu bewirken vermag. Ich hoffe bei günstiger Mufse über diese Gegenstände meine Untersuchungen weiter führen zu können, und werde es mir zur gröfsten Ehre anrechnen, wenn es mir erlaubt seyn sollte, die zu erhaltenden Resultate ebenfalls einer Erlauchten Akademie vorlegen zu dürfen.

Nachträgliche Bemerkungen veranlafst durch das von Pfaff in dem Artikel Galvanismus des physikalischen Wörterbuchs etc. gefällte Urtheil über den von Rose zur Widerlegung mehrerer Beobachtungen in vorstehender Abhandlung bekannt gemachten Aufsatz *).

H. Rose hat in den physikalisch chemischen Forschungen v. Grotthuss Nürnberg 1820. einen Aufsatz zur Widerlegung meiner und zur Bestättigung der v. Grotthussschen Theorie bekannt gemacht. Da in demselben mehrere von mir aufgestellte Thatsachen wie z. B. dafs die thierische Blase der Flüssigkeiten, die sie trennt, ein Durchströmen gestattet u. dgl. als unrichtig erklärt worden sind, so sah ich mich genöthigt einige Bemerkungen wider diesen Aufsatz niederzuschreiben. Ehe ich sie jedoch an Gilbert für die Annalen der Physik absandte, theilte ich sie im August 1822. bei meiner Anwesenheit in Berlin, H. Rose, dessen Bekanntschaft ich zugleich mit der von Berzelius in Mitscherlich's Laboratorio zu machen das Vergnügen hatte, zur Beurtheilung mit. Sowohl Berzelius als Mitscherlich waren von der Richtigkeit meiner Beobachtungen überzeugt, wünschten jedoch, dafs ich meine Widerlegung nicht bekannt machen möchte, wozu ich mich um so bereitwilliger erklärte, als Rose selbst die Unrichtigkeit seiner Behauptung über die thierische Blase etc. eingestanden hatte. Da jedoch mehreres in Roses Widerlegung offenbar

*) Wenn ich hier so wie in dem folgenden die Beobachtungen, so wie die meisten Erklärungsarten, die ich in dem Vorstehenden vor mehr als 16 Jahren aufgestellt habe, als begründet darstelle, so bin ich keinesweges der Meinung, dafs dieses mit allen angegebenen der Fall ist, wie ebenfalls aus dem folgenden hervorgehen wird.

auf Mifsverständnissen mehrer Angaben beruhte, und dieses wieder gröfstentheils davon herrührte, dafs ihm meine Abhandlung selbst nur in einem unvollständigen Auszug bekannt war — aus Müllers Uebersetzung von Singers Lehrbuch der Elektricität etc. — so theilte ich in Gilberts Annalen (Jahrg. 1822. Bd. 72. S. 289.) nur diejenigen Bemerkungen mit, durch welche ähnlichen Mifsverständnissen vorgebeugt werden sollte, ohne jedoch Rose's oder selbst Grotthuss Forschungen zu erwähnen. Und so würde es mir natürlich nicht entfernt in den Sinn gekommen seyn, das 8 Jahr lange beobachtete Stillschweigen gegenwärtig zu brechen, wenn nicht Pfaff in dem Artikel „Galvanismus" (S. Gehlens physik. Wörterb. Bd. 4. S. 664.) sich über diese Angelegenheiten mit den Worten geäufsert hätte; dafs die Unrichtigkeit aller meiner Behauptungen durch Rose nachgewiesen sey. Indem ich daher Behufs der folgenden Untersuchung „Ueber das Verhältnifs des che„mischen Prozesses zur galvanischen Elektricität" diese Abhandlung aus den Verhandlungen habe abdrucken lassen, füge ich einige Bemerkungen über Rose's Widerlegung bei. Ich glaube um so weniger mich gegen Rose, mit welchem ich seit unserer ersten Bekanntschaft in freundschaftlichem Verhältnisse stehe, entschuldigen zu müssen, diesen Gegenstand öffentlich zur Sprache zu bringen, als es sonderbar wäre, gegenwärtig bei dem wohlbegründeten Rufe desselben, als einem der ersten und vorzüglichsten analytischen Chemiker noch die Rücksicht zu haben, aus welcher ich diese Bemerkungen im Jahre 1822. nicht bekannt gemacht habe.

Ich glaube mich aller theoretischen Erörterungen hier enthalten zu können, da diese die letzte Abhandlung zur Genüge vorlegen wird, sondern beschränke mich nur auf die wenigen Thatsachen, die

Rose zur Widerlegung der meinigen angegeben hat, und die Pfaff besonders hervorhebt. Zu diesen gehören

1. der Versuch, nach welchem ein Tropfen Glaubersalzauflösung in die Bleiauflösung gebracht, in welcher durch Zink eine Vegetation Statt gefunden hat, nicht eher eine Reaktion, also die Bildung des schwefelsauern Bleioxyds hervorgebracht hat, als am äufsersten Ende der Bleivegetation, wodurch gegen mich bewiesen werden soll, dafs in der obern Schicht der Flüssigkeit und so weit die Vegetation reicht, kein Blei mehr aufgelöst sei. Aber es ist eine bekannte Erscheinung, dafs konzentrirte Auflösungen eines Reagenz in eine verdünnte Flüssigkeit gegossen erst in einer bestimmten Tiefe, ja nicht selten erst nachdem sie den Boden des Gefäfses erreicht, die bestimmte Reaktion ausüben, was, wie sichs von selbst versteht, von dem bedeutendern specifischen Gewichte herrührt. Dieses Verhalten findet selbst bei den empfindlichsten Reagenzien Statt, um wie viel mehr bei weniger empfindlichen wie es die schwefelsauren Salze für die Bleiauflösung sind, und dafs unter den obwaltenden Umständen die obern Schichten die Bleiauflösung in einem weit verdünntern Zustande als die untern enthalten, ist natürlich. Höchst wahrscheinlich würde der Erfolg der entgegengesetzte gewesen und die Reaktion auf Blei auch in den obersten Schichten wahrgenommen worden seyn, wenn statt der Glaubersalzauflösung Schwefelwasserstoff Wasser angewandt worden wäre, da dieses Reagenz bei dem geringen spezifischen Gewichte zugleich weit empfindlicher auf Bleisalze einwirkt. Nach meinen Versuchen zeigen die schwefelsauern Salze das Blei nur noch bei Verdünnung von

= 1: 10000, der Schwefelwasserstoff bei der von noch mehr als = 1: 200000 an.

Zu den von mir angegebenen von Rose aber als unrichtig erklärten Thatsachen gehört

2. das Vermögen der thierischen Blase Flüssigkeiten durchzulassen. Dafs Rose damals (1820. oder noch früher) dieser Meinung war, die Blase könne etwa nur dann ein solches Durchströmen von Flüssigkeiten gestatten, wenn die Ränder derselben kurz abgeschnitten, und von der Flüssigkeit bedeckt werden in welche die mit Blase verbundene und mit einer andern Flüssigkeit gefüllte Röhre gesenkt wird, nicht aber wenn sie aus dieser äufsern Flüssigkeit herausragen, dafs Rose sage ich, zu jener Zeit dieser Ansicht seyn konnte, ist sehr zu entschuldigen, da ich allein es war, der diese Beobachtung über das Verhalten der Blase in der vorstehenden Abhandlung angegeben hatte, und gewifs würde Rose meine Beobachtung bestätigt gefunden haben, wenn er bei seiner Prüfung die durch die Blase getrennten beiden Flüssigkeiten lange genug hätte einwirken lassen. Aber auffallend ist es, wie Pfaff im J. 1828. diese Ansicht Rose's theilen kann, da seit dieser Zeit von mehrern Seiten her und selbst von französischen Naturforschern diese Beschaffenheit der Blase, von den letztern sogar als elektrischer Natur anerkannt und mit einer eigenthümlichen hochtönenden Benennung Endosmose und Exosmose belegt worden ist *). Dafs übri-

*) Dafs übrigens Pfaff diese Ansicht wirklich theilt, geht nicht nur aus dem, was er in dieser Beziehung aus Rose's Abhandlung mittheilt, sondern aus folgender frühern Stelle deutlich hervor. S. 661. heifst es: In diesem Versuche hemmt zwar die wohl umgebundene, und mit ihrem Rande aus der Flüssigkeit hervorragende Blase die Vermischung der beiden Flüssigkeiten mit einander in Masse, aber die

gens bei Rose's Versuchen, und indem er in der äufsern das positive Metall umgebenden Flüssigkeit ein empfindliches Reagenz für die in der Röhre enthaltene und mit Blase verschlossenen Flüssigkeit angewandt hat, wie z. B. Kochsalz für Silberauflösung und Glaubersalz für Bleiauflösung, dafs bei diesen Versuchen dennoch die Metallreduction durch die galvanische Kette Statt fand, zeigt eben, was ich bereits vor längerer Zeit näher angegeben habe, dafs durch die Reduction der Metalle sicherer als durch die empfindlichsten Reagenzien jede Spur des aufgelösten Metalls angezeigt und ausgeschieden werden kann. Auch sind keinesweges die Niederschläge, welche diese Reagenzien bewirken, Chlorsilber und schwefelsaures Blei, ganz unauflöslich, und wenn auch an und für sich nur ein solches Minimum von denselben aufgelöst wird, auf welches kein Reagenz einwirkt, so wird es dennoch nach langer Einwirkung des reducirenden Metalls ausgeschieden, die Flüssigkeit löst dann von neuem ein solches Minimum auf, welches wieder reducirt wird u. s. f. Nichts desto weniger mufsten die Ergebnisse aus diesen Versuchen Rose's bei denen das positive Metall von der Auflösung eines so wirksamen Reagenz umgeben war, manche Verschiedenheit zeigen, von denen meiner Versuche, bei welchen die das positive Metall umgebende Flüssigkeit Wasser war. Was endlich

3. die Versuche Rose's betrifft, durch welche derselbe in Widerspruch mit meinen Beobachtungen die Wirksamkeit einer Kette dargethan hat, bei welcher die beiden Flüssigkeiten anstatt der Blase

---

Wasserzersetzung und die Ueberführung der kleinsten Theilchen, in welche die Körper getrennt werden, wird dadurch nicht verhindert.

durch einen Metallbogen in leitende Verbindung gesetzt worden sind, so ist umständlich in der letzten Abhandlung der Unterschied erörtert, welcher zwischen unsern Versuchen Statt gefunden hat.

Wenn ich nun, wie Eingangs erwähnt worden ist, jeder theoretischen Erörterung mich hier enthalte, so muſs ich doch, in Betreff des mir vorgeworfenen Widerspruchs, zwischen der Anfangs aufgestellten Ansicht über die Metallreduction, als ein rein chemisches Produkt und der später aufgestellten Erklärung über das Anlegen der ausgeschiedenen Metalltheilchen an dem bereits reducirten und nicht an dem reducirenden Metall, nach welcher dieses aus den Gesetzen der Krystallisation oder der Elektricität abgeleitet werden sollte, bemerken: daſs ich dabei sorgfältig zwischen der Reduction der Metalle an und für sich und zwischen der Art und Weise, wie sie krystallinisch sich darstellen, unterschieden habe. Als den Grund jener habe ich die chemische Verwandtschaft und nicht die Elektricität aufgestellt, aber zur Erklärung der Metallvegetation dürfte ich wohl die Gesetze der Krystallisation oder der Elektricität in Anspruch nehmen.

II.

Systematische

Darstellung aller Metalle,

in wie fern sie aus ihren Verbindungen auf nassem Wege reducirt werden, oder umgekehrt die Reduction anderer Metalle zu bewirken im Stande sind.

Die Wiederherstellung der Metalle aus ihren Auflösungen ist wie jede andere chemische Wirkung Folge der chemischen Verwandtschaft, welche jedoch hier nicht einfach, sondern indem sie von sehr verschiedenen Umständen abhängt, oft sehr verwickelt ist, was aber keinesweges dieser Erklärungsart zum Nachtheil gereicht, oder sie weniger wahrscheinlich macht als die gegenwärtig herrschende, nach welcher diese Wirkung auf dem elektrischen Gegensatze beruhen soll. Die Natur wirkt allerdings durch einfache Mittel, und das Produkt ihrer Wirkung stellt sich unmittelbar dar, aber wir sehen uns oft genöthigt für unser Verständniſs die einfache Kraft in mehrere einzelne zu zerlegen, den einen Zeitmoment in mehrere zu zerfällen. Wir sind uns jedoch bewuſst, daſs dieses eben nur zum Behufe unseres Verständnisses geschieht, und daſs nicht wirklich eine solche Reihenfolge von Kräften und Zeitmomenten Statt findet. Indem nun hier das Verhalten der verschiedenen Metallsalze in Rücksicht ihrer Reducirbarkeit im Zusammenhange dargestellt werden soll, mögen folgende allgemeine Gesichtspunkte über die Umstände, welche auf diese Wiederherstellung von Einfluſs sind, gleichsam als das Gesetzliche dieser Wirkung voraus geschickt werden.

Die Wiederherstellung hängt ab:

1. und vorzüglich von der Verwandtschaft des reducirenden Metalls zu dem Sauerstoff des in der Auflösung enthaltenen Oxyd's.

2. Von der Verwandtschaft des aus dem reducirenden Metall sich bildenden Oxyds zu der Säure des aufgelösten.

Die Reduction wird um so sicherer, leichter und vollständiger erfolgen, um so gröfser diese doppelte Verwandtschaft, jede für sich genommen, die des aufgelösten Metalls übertrifft, aber es ist eben so klar, dafs die Reduction selbst bei einem niedrigen Grade der zweiten Verwandtschaft erfolgen wird, wenn nur das chemische Moment d. h. das Produkt der Verwandtschaft zum Sauerstoff in die zur Säure gröfser ist als dieses Produkt beim aufgelösten Metalle.

Hieraus ergiebt sich, dafs eine bedeutende Verschiedenheit bei der Reduction verschiedener Salze eines und desselben Metalls durch ein und dasselbe andere Metall, in Hinsicht der Leichtigkeit, Vollständigkeit u. s. w. Statt finden kann. Schon hieraus geht hervor, dafs ein und das andere Salz durch dasselbe Metall nicht reducirt zu werden braucht, welches alle andere Salze desselben Metalls vollkommen reducirt; sobald nehmlich die eine Verwandtschaft des fällenden Metalls z. B. die seines Oxyds, zur Säure des Salzes so geringe ist, dafs das Produkt derselben in die erste, in die des Sauerstoffs, kleiner ist, als das des aufgelösten, so sehr auch diese Verwandtschaft zum Sauerstoff an und für sich die des aufgelösten übertreffen mag. Dieses ergiebt sich um so mehr mit Nothwendigkeit, als doch diese doppelte Verwandtschaft nicht frei wirken kann, sondern die eine von der andern gleichsam gefordert wird; oder mit andern Worten als sie wechselseitig prädisponirend sind*); das reducirende Metall bemäch-

*) Es ist keine Frage, dafs man sonst, ohne Noth, die eine Verwandtschaft bei verschiedenen Umständen mit verschiedenen *Namen* bezeichnet hat, aber man scheint in unsern Tagen auch

tiget sich des Sauerstoffs des aufgelösten, weil das gebildete Oxyd eine Anziehung zur Säure hat. Das Umgekehrte kann aus dem Grunde nicht angenommen werden, weil an und für sich die Metalle mit den Säuren keine Verbindungen eingehen, wohl aber mit dem Sauerstoff, daher ist auch, wie oben angegeben, die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff der erste und vorzüglichste Grund der Reduction; daher kömmt es denn auch, dafs wenn das Produkt der doppelten Verwandtschaft bei dem zur Reduction angewandten Metalle auch gröfser als bei dem aufgelösten ist, dies gröfsere Produkt aber

---

in dieser Hinsicht in den entgegengesetzten Fehler zu fallen, so dafs kaum mehr von einer chemischen Verwandtschaft überhaupt die Rede ist, namentlich scheint man die prädisponirende, als eine unpassende Benennung verwerfen zu wollen. Aber nach meinem Urtheile drückt sie genau das aus, was wir uns bei solchen Vorgängen wie z. B. bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Eisen, als die wirkende Ursache denken müssen. Wenn an und für sich das Wasser vom Eisen vermittelst seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht oder sehr unbedeutend zersetzt wird, wenn ferner die Schwefelsäure an und für sich durchaus keine Anziehung zum regulinischen, wohl aber eine starke zum oxydirten Eisen hat, und wir nun sehen, dafs bei Gegenwart der Schwefelsäure das Wasser von diesem Metall schnell und stark zersetzt, und dadurch die Verbindung dieser Säure mit dem gebildeten Eisenoxyd bewirkt wird, so geschieht diese Wasserzersetzung allerdings durch die mitwirkende Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Eisenoxyd; aber dieses ist ja noch nicht gebildet, folglich kann diese Verwandtschaft gar noch nicht als thätig gedacht, und mit der des Eisens zum Sauerstoff summirt werden, um als Grund der Wasserzersetzung betrachtet zu werden, sondern die Schwefelsäure wirkt prädisponirend auf das Eisen ein, und bewirkt dadurch, vermittelst ihrer Verwandtschaft zum Eisenoxyd, dafs es sich schnell auf Kosten des Wassers bildet. So erfolgt, um noch ein Beispiel zu erwähnen, die Reduction der selenigen Säure durch viele Metalle, wie ich längst wahrgenommen habe, besonders auch durch Silber, durch die prädisponirende Verwandtschaft dieser Metalle zum Selen, welche zu der Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff hinzutritt.

aus einer gröfseren Verwandtschaft des Oxyds Säure und einer kleineren Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff entstanden ist, in diesem Falle keine Reduction erfolgt. Dafs aber hier die doppelte Verwandtschaft prädisponirend wirkt, geht auch schon daraus hervor, dafs nur sehr selten dasselbe Metall, welches die Salze eines andern reducirt, auch sein Oxyd zu reduciren, oder dafs das Oxyd des fällenden Metalls das Oxyd des aufgelösten Salzes auszuscheiden im Stande ist. Vielmehr ist oft — in letzterer Hinsicht — das Umgekehrte der Fall wie Gay Lussac zu B. beim Kupfer- und Silberoxyd gezeigt hat, indem das letztere, das erstere, aus der salpetersauren Auflösnng niederschlägt. Aus Versuchen, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, führe ich noch als Beispiel folgende an: Kupferoxyd scheidet Zinnoxyd und Oxydul, so wie Eisenoxyd aus den salzsauren Auflösungen, und zum Theil auch Bleioxyd aus der essigsauren Auflösung aus, obgleich wie bekannt, diese drei Metalle umgekehrt das Kupfer aus seinen Salzen metallisch ausscheiden.

Daher erfolgt auch, wie aus dem folgenden hervorgehen wird, die Reduction der alkalischen Auflösungen mit sehr seltenen Ausnahmen von keinem andern Metall, als von denen, welche im oxydirten Zustande ebenfalls in Alkalien auflöslich sind. Daraus ist ferner die Erklärung zu entnehmen, warum die Gegenwart von freier Säure im Allgemeinen vortheilhaft auf die Reduction wirkt, ja in vielen Fällen Bedingung derselben ist, weil dadurch die eine oder die andere dieser doppelten Verwandtschaften, nämlich entweder die zum Sauerstoff, wenn die Säure an und für sich das reducirende Metall zu oxydiren vermag, oder die zur Säure selbst wenn die des fällenden Metalls zu derselben sehr schwach im Gegensatz

des

des aufgelösten ist, oder endlich, indem dadurch das Produkt beider erhöht wird. Insbesondere ist dann die Gegenwart freier Säure nöthig, wenn das mit dem fällenden Metall zu bildende Salz, nur als saures darstellbar, das aufgelöste hingegen vollkommen neutral ist. Daher z. B. das Ausbleiben jeder Spur von Reduction bei Einwirkung von Zinn, auf neutrales essigsaures Kupferoxyd, welche Reduction aber sofort beim Zusatz selbst einer sehr geringen Menge Säure erfolgt. In manchen seltenen Fällen kann aber auch umgekehrt, bei der Gegenwart freier Säure, die Reduction ausbleiben, da wo sie ohnehin sehr schwach ist, d. h. wo sich nur eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge vom reducirenden Metall an der Stelle des aufgelösten auflöst, indem durch die freie Säure diese geringe Menge aufgelöst wird, wie dieses z. B. bei Einwirkung des gewöhnlichen Platin's auf Goldauflösung der Fall ist, welches nur in der neutralen Auflösung nicht aber in der mit freier Säure eine schwache Reduction bewirkt. Aehnlich wie die freie Säure wirkt auch in mehreren Fällen die Verdünnung der Metallauflösung mit Wasser, sowohl der befördernden Oxydation des reducirenden Metalls wegen, als auch, weil es die Auflösung — der Neigung der Metallsalze gemäfs — entweder wirklich aus dem neutralen in den eines sauern und basischen oder in einen diesem ähnlichen Zustand versetzt. — Von einem noch mächtigeren aber weniger allgemeinen Einflusse des Wassers beim Verdünnen der Metallsalze wird noch in der Folge die Rede seyn.

Aufser dieser doppelten Verwandtschaft treten hier noch andere Momente hinzu, durch welche die Reduction entweder gehindert oder gehemmt wird. Dahin gehört:

3. Der elektrische Gegensatz zwischen dem fällenden und dem gefällten Metalle, durch welchen

natürlich, sobald die ersten Theile des aufgelösten Metalls ausgeschieden worden sind, eine thätige galvanische Kette aus diesen beiden Metallen und der Auflösung gebildet wird oder gebildet werden kann, die dann mehr oder weniger die fernere Reduction begünstigen mufs.

Dafs auch in diesem Falle die chemische Verwandtschaft der eigentliche und wesentliche Grund der Reduction ist und bleibt, habe ich in dem früheren Aufsatze wohl hinreichend erörtert, wie denn doch, um nur das Eine zu erwähnen, die Reduction auch durch nicht metallische Stoffe, z. B. durch Phosphor etc., von Anfang bis zu Ende als Folge der chemischen Verwandtschaft betrachtet werden mufs, obgleich auch hier nicht selten das reducirte Metall in vollkommen kristallinischer Gestalt sich darstellt, wie dies besonders bei der Reduction von Kupfer und Silber durch Phosphor der Fall ist.

4. Die Verwandtschaft der Metalle — des fällenden und gefällten — unter sich, in wiefern sie entweder eine innige chemische oder auch nur eine mechanische Verbindung, Legirung, eingehen, oder selbst nur stark aneinander adhäriren, ist ebenfalls von Einflufs auf diesen Prozefs, und zwar sowohl begünstigend als hemmend. Ersteres findet vorzüglich aus dem Grunde statt, weil das reducirte Metall sich leicht an dem fällenden anlegt, wodurch wenigstens die Kristallisation befördert wird. Hemmend dagegen kann diese Verwandtschaft wirken, wenn eine Legirung erfolgt, die gleichsam das reducirende Metall überzieht, und dadurch seine Einwirkung auf die Auflösung sehr schwächt, verzögert oder ganz aufhebt; diefs ist besonders dann der Fall, wenn diese Legirung sich nicht kristallinisch darstellt, sondern die ganze Fläche des reducirenden Metalls gleichmäfsig

überzieht. Ferner wirkt diese Verwandtschaft störend, wenn, ohne eine Legirung zu bilden, das ausgeschiedene Metall sich am fällenden, als ein glatter Ueberzug anlegt. Diese hemmende Wirkung ist jedoch, wie sich von selbst versteht, nur relativ, und von der Gröfse der Oberfläche des reducirenden Metalls, so weit es in der Flüssigkeit steht, abhängig. Die Reduction kann daher dennoch vollständig bewirkt werden, sobald diese Oberfläche, im Verhältnifs zur Metallauflösung sehr bedeutend ist, oder noch besser, wenn immer ein neues Metallstäbchen in die Auflösung gesetzt wird, sobald das frühere, vom reducirten Metall überzogen, nicht mehr reducirend wirkt. Als Beispiel des besonders günstigen Einflusses dieser Verwandtschaft des fällenden zum gefällten Metalle verdient das Verhalten der selenigen Säure angeführt zu werden, indem diese von allen Metallen, vom Zink bis zum Silber, vollständig reducirt wird, wobei nur bei einzelnen z. B. dem Zink, das Selen isolirt, bei den übrigen aber, besonders beim Silber, Quecksilber, Kupfer etc. in Verbindung mit diesen Metallen dargestellt wird. Daher ist es auch ferner

5. bei einzelnen Metallen von Einflufs, von welcher Beschaffenheit ihre Fläche ist, ob glatt, wie es beim Erstarren der geschmolzenen von selbst geschieht, oder durch bestimmte Manipulationen wie Hämmern, Strecken etc. bewirkt wird, oder uneben und spitzig wie sie es gewöhnlich im Bruche sind. Im letztern Falle wird die Reduction sehr beschleunigt. Von einem noch weit gröfsern Einflusse ist
6. die Härte und Kohärenz der Metalle, so dafs ein und dasselbe Metall, welches nach der ver-

schiedenen Art der Darstellung einen verschiedenen Grad der Härte und Kohärenz annimmt, bestimmte Metalle aus ihren Auflösungen entweder reducirt oder nicht reducirt, das erstere, wenn die Härte gering, das zweite, wenn sie stark ist. Ich habe dieses besonders beim Kobalt wahrgenommen, welches aus dem Oxyd bei gelinder Hitze durch Wasserstoff dargestellt die Reduction von Metallsalzen bewirkte, auf welche es in vollkommen geschmolzenen Zustande ohne Wirkung war. Ein Verhalten, welches wahrscheinlich auch bei andern Metallen wahrgenommen werden wird. Um daher unter gleichen Umständen die Versuche anzustellen, habe ich mich immer nur der vollkommen geschmolzenen Metalle bedient.

7. Die Form des ausgeschiedenen Metalls ist ebenfalls von bedeutendem Einflufs auf die fernere Reduction. Am günstigsten ist daher auch in dieser Hinsicht die krystallinische Vegetation, weil dabei das Anlegen des ausgeschiedenen, am bereits reducirten, und nicht am fällenden erfolgt, dieses demnach fortwährend frei auf die Auflösung wirken kann, wie es im Allgemeinen bei der Reduction des Silbers, Blei's und Zinn's der Fall ist *). Nächst diesem ist auch die Ausscheidung als Pulver, welches nieder fällt, oder als Metallhäutchen, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder an den Wänden des

*) Diese Neigung zur Krystallisation einerseits, so wie das Anlegen der Krystalle am bereits krystallisirten andererseits ist mit ein Grund, dafs unter günstigen Umständen die Reduction des aufgelösten Metalls durch dasselbe Metall erfolgt, worauf die sogenannten Buchholzschen Ketten beruhen, die daher ebenfalls, vorzüglich mit den angeführten drei Metallen Silber, Blei und Zinn, leicht gebildet werden.

Glases sich anlegt vortheilhaft, wie das letztere bei der Reduction des Platins und in den meisten Fällen auch bei der des Goldes, das erste bei der des Wismuths etc. statt findet. Hingegen wird die Reduction gehemmt, wenn das ausgeschiedene Metall das reducirende fest überzieht, wie solches vorzüglich bei der Reduction des Arseniks geschieht, daher dieses wohl auch ein Grund ist, warum dieses Metall aus keiner Auflösung so leicht vollständig ausgeschieden wird; von einem zweiten und wichtigeren wird in der Folge die Rede seyn.

In diesen letztern Umständen liegt überhaupt der Grund, warum so oft die Reduction, welche anfangs leicht und rasch erfolgt, nach einiger Zeit sehr langsam von statten geht, oder ganz aufhört, was ebenfalls nicht günstig für die elektrische Ansicht spricht. Aufser diesen Umständen kann die hemmende Wirkung

8. besonders durch das Vermischen der Metallauflösung mit solchen Körpern, welche entweder der Oxydation des fällenden Metalls oder der Auflösung seines Oxyds in der Säure des Metallsalzes entgegen sind, hervorgebracht werden.

So verhindern z. B. die Alkalien im Allgemeinen immer dann die Reduction, wenn das Oxyd des fällenden Metalls in ihnen unauflö slich ist, wie dieses besonders in mehreren Fällen bei den Silber- und Kupfersalzen vom Amonium nachgewiesen werden wird. Diese hemmende Wirkung findet übrigens in gleichem Grade statt, wenn die Alkalien im Ueberschufs und gleichsam blofs mechanisch, oder in einem solchen Verhältnifs, also chemisch, mit der Metallauflösung vermischt sind, als zu dem mit dem Metallsalz zu bildenden Doppelsalze nöthig ist — ohne ein solches Doppelsalz zu bilden kann ohnehin das Vermischen der Alkalien mit den Metallauflösungen

kann statt finden, weil ja sonst die Zersetzung des Metallsalzes und das Ausfällen des Oxyds erfolgen würde. — es findet also diese hemmende Wirkung im gleichen Grade statt, das Laugensalz mag frei oder mit der Säure und dem Metalloxyd verbunden seyn, weil im Allgemeinen die Reduction nur dann erfolgen kann, wenn das Oxyd des fällenden Metalls in dem Auflösungsmittel des zu reducirenden auflöslich ist, was aber, wie vorausgesetzt wird, weder im freien, noch in dem mit einer Säure verbundenen Laugensalze der Fall ist. In der im vorigen Jahre erschienenen kleinen Schrift (über die Natur der Metallreduction auf nassem Wege, Breslau bei Max) habe ich S. 35 meine Ueberzeugung von der Richtigkeit des Angegebenen dergestalt ausgesprochen, dafs ich zu behaupten wagte, „dafs da wo eine Re„duction ungeachtet der Gegenwart eines Langen„salzes durch ein Metall erfolgt, welches nach der „herrschenden Ansicht im Zustande des Oxyds in „diesem Laugensalze unauflöslich ist, diese Ansicht „entweder gänzlich oder in so fern falsch ist, als „dieses Metalloxyd mit diesem Laugensalze und der „Säure des reducirten Metallsalzes ein Doppelsalz „bildet. So namentlich möchte ich aus dem ange„gebenen Verhalten des Bleis zu mehreren mit Amo„nium versetzten Silbersalzen, so wie zu der Auflösung „des Silberoxyds im Amonium selbst, den Schlufs zie„hen, dafs das Bleioxyd mit dem Amonium und der „Säure des Silbersalzes ein Doppelsalz bildet, oder „dafs überhaupt, unserer gewöhnlichen Ansicht entge„gen, das Blei in irgend einem Oxydationszustande „in Amonium auflöslich ist.“ Diese Vermuthung fand ich bei meinen Versuchen hierüber vollkommen bestätigt.

Dafs es aufser den Alkalien auch noch andere Körper geben werde, welche diese hemmende Wirkung ausüben, versteht sich von selbst, eben so dafs

auf einzelne reducirende Metalle auch bestimmte einzelne Körper hemmend einwirken werden. Es verhält sich diefs, wie mit den Reagenzien, welche nach ihrer verschiedenen Natur bei der Gegenwart bestimmter einzelner Körper die bekannte Reaktion nicht hervorbringen. Zu diesen einzelnen die Reduction hemmenden Körpern gehört, z. B. bei Anwendung des Eisens, die concentrirte salpetrige Salpetersäure, weil in derselben das Eisen (scheinbar) nicht nur nicht oxydirt, sondern auch vor der Oxydation durch andere Körper geschützt wird; dieselbe Wirkung äufsert auch die concentrirte Silberauflösung auf Eisen, wie ich bereits früher angegeben. Dieses Verhalten des Eisens zu den beiden Flüssigkeiten steht jedoch keinesweges so isolirt da, um als etwas dem Eisen Eigenthümliches angesehen und auf eine ganz ungewöhnliche Art erklärt zu werden; sondern findet dieses Verhalten auch bei einigen andern Metallen statt, und der Grund ist bei allen gleich, der hier angegebne. Es wird daher, wie natürlich, dieselbe hemmende Wirkung hervorgebracht werden, wenn diese Stoffe statt mit der Metallauflösung vermischt zu seyn, das reducirende Metall umgeben, und dieses wird in vielen Fällen schon dadurch bewirkt werden, dafs das Metall vor Anwendung zur Reduction in die hemmende Flüssigkeit gelegt oder eingetaucht worden ist, indem viele Metalle eine starke Anziehung zu verschiedenen Flüssigkeiten, besonders zu den Säuern und Salzen haben, durch welche Anziehung schon nach dem momentanen Eintauchen diese Flüssigkeiten an den Metallen haften bleiben und sie gleichsam überziehen. Nur wird freilich hier die hemmende Wirkung von kurzer Dauer seyn und namentlich nur so lange statt finden, als dieser Ueberzug nicht von dem angewandten Metallsalze aufgelöst und folglich das Metall davon frei gemacht worden ist; daher, wie Wetzlar anzeigt, das in der

Silberauflösung eingetauchte Eisen in dem ersten kurzen Zeitmomente die Kupferauflösung nicht reducirt. Dafs man diese hemmende Wirkung bestimmter Körper durch den Zusatz anderer wieder aufheben, und folglich die Reduction wieder bewirken wird, versteht sich von selbst, so z. B. wird natürlich der Zusatz von Säuren die hemmende Wirkung der Alkalien aufheben. Bei dem der Reduction entgegenwirkenden einzelnen Stoffen wird eben aus der Natur derselben die Wahl des Körpers sich ergeben, durch den wieder die Reduction hergestellt wird, so z. B. wird dieses bei der rauchenden Salpetersäure und dem Eisen schon durch Wasser bewirkt werden.

Von hemmendem Einflusse auf die Reduction ist ferner

9. Die Verwandtschaft des aus dem reducirenden Metalle gebildeten Metallsalzes zu der zur Reduction angewandten Metallauflösung, durch welche Verwandtschaft nicht selten Gelegenheit zu Doppelsalzen gegeben wird.

Dieses ist nicht nur mit ein Grund, warum in vielen Fällen die angefangene Reduction nach einiger Zeit aufhört, sondern dafs sie auch gar nicht erfolgt, wenn nämlich die Metallauflösung so viel freie Säure hat, dafs sie das zur Reduction angewandte Metall leicht zu oxydiren und aufzulösen im Stande ist. Dieses ist z. B. mit dem essigsauren Zinnoxydul der Fall, welches von keinem Metall selbst nicht von Zink reducirt wird; denn sobald dieses Metall, so wie auch Cadmium, Eisen, Blei von der freien Essigsäure des Zinnsalzes aufgelöst wird, bleibt das neu gebildete Metallsalz verbunden mit dem Zinnsalze in der Auflösung.

Man kann daher behaupten, dafs wenn das Zinnsalz im vollkommen neutralen Zustande aufgelöst seyn könnte, — wie dieses jedoch nicht der Fall ist —

bei Einwirkung dieser Metalle wenigstens im Anfange eine Reduction statt finden würde, so dafs dieser Voraussetzung gemäfs, hier die Gegenwart freier Säure der Reduction entgegenwirkt. Auch könnte in manchen Fällen durch die Verdünnung mit Wasser diese Verwandtschaft geschwächt und folglich die Reduction bewirkt werden, was mir auch bei einzelnen Metallsalzen, jedoch nicht bei dem angeführten Zinnsalze gelungen ist. Auch das von Wetzlar angeführte Verhalten des Eisens zum essigsauren Silber findet in dem angegebenen seinen Grund. Stärker ist noch dieser hemmende Einfluſs auf die Reduction, wenn das Oxyd des reducirenden Metalls eine chemische Verbindung mit dem des aufgelösten eingehet, oder wenn das zu reducirende Metalloxyd eine Säure ist. Daher auch in der That keine metallische Säure an und für sich, d. h. ohne Zusatz einer andern reducirt werden kann; und selbst bei dem Zusatz einer andern Säure, welche eine starke Anziehung zum Oxyd des fällenden hat, wie z. B. der Salzsäure, wird dennoch keine vollkommne Reduction bewirkt werden können, sondern im Allgemeinen nur eine theilweise Desoxydation. Daher auch die Reduction des Arseniks aus seinen Säuern, — die einzigen Metallsäuren welche überhaupt reducirt werden können — nur im Anfange erfolgt, denn sobald ein Theil Arsenik reducirt und folglich das fällende Metall oxydirt ist, verhindert die Verwandtschaft der Säure zu diesem Oxyde die fernere Reduction, wie aus dem folgenden hervorgehen wird. Dieses ist auch der Grund, warum durch Zinn weder Gold- noch Platin-, Palladium- oder Silberauflösung vollständig reducirt wird, weil das Zinnoxyd mit dem Oxyd oder Oxydul dieser Metalle eine Verbindung eingeht. Vielleicht dafs auch das Eisen ein oder das andere Silbersalz nicht vollständig reducirt, weil es als Oxyd ebenfalls mit dem Silberoxyd oder Oxydul sich verbindet. Jedenfalls findet das eigenthümliche V

halten der mit Salpetersäure vermischten Silberauflösung aufser dem oben angegebenen mit darin seinen Grund, dafs die Silberauflösung mit der gebildeten salpetersauern Eisenoxydauflösung eine eigenthümliche Verbindung eingehet.

10. Auf einem ähnlichen Grunde beruht wohl auch die vor längerer Zeit von mir mitgetheilte Beobachtung, nach welcher die Auflösung eines Metallsalzes, obgleich in möglichst neutralem Zustande, von einem andern Metall, welches weit weniger oxydirbar ist, dennoch mehr oder weniger aufzulösen im Stande ist; so z. B. lösen neutrale Zinksalze, Blei, Kupfer u. s. w. neutrales salpetersaures Kupfer, metallisches Silber auf, obgleich in einzelnen Fällen diese Metalle nur in sehr geringer Menge aufgelöst werden. Siehe Gilb. Annal. der Phys. Jahrg. 1822. Bd. 72. S. 289.

11. Auch die Schwerauflöslichkeit oder Unauflöslichkeit des aus dem reducirenden Metalle und der Säure der Auflösung gebildeten Salzes kann nicht ohne Einfluſs auf die Reduction seyn, und muſs besonders dann sehr hemmend wirken, wenn dieses Salz sich fest am fällenden Metall anlegt.

Dieses ist wohl auch mit ein Grund, warum das Blei das schwefelsaure Kupfer und die meisten schwefelsauren Salze nicht oder nur sehr unbedeutend reducirt. Bei dem schwefelsauern Silber, welches von diesem Metall leicht reducirt wird, sind natürlich die andern Verwandtschaftsmomente so überwiegend, dafs das schwefelsaure Blei nicht hemmend einwirken kann.

12. Weingeist, als Auflösungsmittel des Metallsalzes muſs in manchen Fällen ein verschiedenes Verhalten des reducirenden Metalls hervorbringen,

und die Reduction entweder verzögern oder ganz hemmen.

Das letztere wird besonders dann geschehen, wenn die Säure des Metallsalzes an und für sich die Oxydation des fällenden Metalls — welche Oxydation doch immer die erste und wesentliche Bedingung der Reduction ist — nicht zu bewirken vermag, was hingegen bei der Auflösung im Wasser eben durch die Mitwirkung des Wassers wohl geschieht. Daher z. B. erfolgt selbst durch Zink weder die Reduction der beiden Chlorzinne, noch des essigsauern Bleis in Weingeist aufgelöst. Es bedarf daher kaum erwähnt zu werden, dafs da, wo selbst die Reduction der wässrigen Auflösung sehr unbedeutend oder gar nicht statt findet, bei der weingeistigen Auflösung gewifs keine erfolgen wird. Eben so bedarf es auch keiner besondern Erörterung, dafs dieses Verhalten der weingeistigen Auflösung um so weniger zu Gunsten der elektrischen Theorie überhaupt, und der v. Grotthuss'schen insbesondere, gedeutet werden kann, da andere Metallsalze im Weingeist aufgelöst, wie salpetersaures Silber, salpetersaures Kupfer, Chlorantimon, Chlorquecksilber u. dgl. m. von allen Metallen reducirt werden, welche sie aus der wässrigen Auflösung leicht reduciren. Endlich mufs

13. von grofsem Einflufs die reine oder unreine Beschaffenheit der Metallauflösung besonders aber des fällenden Metalls auf die Reduction seyn, — worauf ich bereits in einem frühern Aufsatze aufmerksam gemacht habe — und zwar kann nach der verschiedenen Art der Verunreinigung sowohl die Reduction bewirkt werden, die sonst, bei Anwendung der Körper in reinem Zustande nicht erfolgt seyn würde, als auch umgekehrt, die Reduction, die sonst statt gefunden hätte, gehemmt seyn.

Gesetzt nämlich, die zur Reduction angewandte Metallauflösung werde an und für sich von dem fällenden Metall nicht reducirt, wohl aber ein anderes Metallsalz, welches jene Auflösung enthält, so könnte durch das im Anfange ausgeschiedene Metall dieses fremden Salzes leicht die Reduction der eigentlichen Metallauflösung hervorgebracht werden. Aber auch das Umgekehrte könnte statt finden, wenn die beiden Metallsalze ein entgegengesetztes Verhalten zu dem fällenden Metall haben, indem dann die Gegenwart des fremden Salzes zugleich hemmend auf die Reduction wirken könnte. Besonders würde in dem Falle der angegebene Erfolg statt finden, wenn die Auflösung des einen Metallsalzes mit einem zweiten desselben Metalls vermischt wäre, und diese beiden Salze dieses entgegengesetzte Verhalten zu dem fällenden Metall hätten. So erfolgt, wie ich bereits gezeigt habe, (s. Pogg. Ann. B. 10. S. 604) die Reduction des salpetersauern Silbers durch Eisen, wenn der Auflösung etwas salpetersaures Kupfer zugesetzt wird, während umgekehrt, wie auch der Dr. Wetzlar beobachtet hat, die Reduction des salpetersauern Kupfers vermittelst des Eisens durch den Zusatz einer geringen Menge salpetersauern Silbers gänzlich gehemmt wird. Mehr noch dürfte die Reduction des salpetersauern Silbers vermittelst des Eisens, durch den Zusatz solcher Silbersalze, die das Eisen leicht reduciren, wie z. B. salzsaures, schwefelsaures etc. begünstigt werden; ja es ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieses selbst durch das Vermischen der Silberauflösung mit andern, selbst nicht metallischen, schwefelsauern oder ähnlichen Salzen erfolgen würde.

Noch weit wichtiger aber, als die Beschaffenheit des Metallsalzes, ist die des fällenden Metalls. Bei diesem kann vorzüglich durch die Verunreinigung mit einem andern Metalle der aufgestellte entgegengesetzte Erfolg hervorgebracht werden, wie leicht

einzusehen ist. Denn gesetzt, das angewandte Metall bewirke an und für sich keine Reduction der Auflösung, wohl aber das mit ihm verbundene, so wird natürlich die Reduction, besonders wenn die Legirung nicht innig und dieses fremde Metall in bedeutender Menge gegenwärtig ist, leicht vollständig erfolgen können, eben so auch umgekehrt, wenn das angewandte Metall im reinen Zustande reducirt, nicht aber das beigemischte, und wenn die Legirung innig, oder das zweite Metall in bedeutender Menge beigemischt ist, keine Reduction erfolgen; in beiden Fällen aber wäre unser Schluſs über die Wirkung des angewandten Metalls durchaus falsch.

Es ist wohl leicht einzusehen, daſs besonders beim Eisen, welches immer mit andern Stoffen verunreinigt ist, und das wir kaum noch im reinen Zustande darzustellen vermögen, leicht diese entgegengesetzte Wirkung von der Gegenwart dieser fremden Stoffe hervorgebracht werden kann. Bedenkt man nun ferner, daſs diese Beimischungen beim Eisen vorzüglich aus Metallen der Erden, Silicium, Aluminium etc. und aus Kohle oder aus Kohleneisen bestehen, von welchen die erstere, als leicht oxydirbar, die Reduction vieler Metallsalze hervorzubringen vermögen, während der letztere Stoff keine, oder nur eine sehr geringe Anzahl Metallsalze zu reduciren im Stande ist, so begreift man sehr leicht, wie verschiedenes Eisen auf einzelne Metallsalze verschieden einwirkt — wie ich solches beim Verhalten zum salpetersauern Silber bereits angegeben habe, — man begreift leicht, wie sogar ein und dasselbe Stück Eisen an verschiedenen Stellen verschieden wirken kann. Es ist ferner leicht begreiflich, warum vorzüglich das Eisen eine verschiedene Stelle in der Metallreihe einnimmt, je nachdem man es in Rücksicht der Reduction der Metallsalze, oder der Wir-

kung aufs Elektrometer bei der Contacktelektricität u. s. w. untersucht.

14. Im Allgemeinen hat die erhöhete Temperatur keinen besondern Einfluſs auf die Reduction, als daſs sie, wie den chemischen Prozeſs überhaupt, so auch diese Wirkung beschleunigt, in einzelnen Fällen hingegen wird jedoch dann die Reduction bewirkt, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt findet, wie z. B. die des salpetersauern Silberoxyds durch Eisen und die des salpetersauern Kupferoxyds durch Wismuth.

Nach diesem Vorausgeschickten wird sich der Grund, der sowohl statt findenden als der ausbleibenden Reduction der verschiedenen Metalle, so wie der einzelnen Salze eines und desselben Metalls von selbst ergeben, so daſs in der folgenden Darstellung nur bei einzelnen Metallen eine nähere Erörterung hierüber nöthig seyn dürfte.

Was die Art und Weise betrifft, wie die folgenden Versuche angestellt worden sind, so bedarf nur folgendes einer nähern Erörterung:

1. Die reducirenden Metalle sind in Gestalt von Stäbchen, Dräthen oder Blechen, und wo das nicht möglich war, wie beim Kobalt, Uran und Mangan jedenfalls als ein ganzes Stück angewandt worden.
2. Im Allgemeinen und wo keine Verschiedenheit im Erfolg zu erwarten stand, sind die Versuche in offenen Gefäſsen angestellt worden, und das reducirende Metall ragte aus der Flüssigkeit heraus.

In besondern Fällen hingegen muſste das Metall von der Flüssigkeit ganz bedeckt seyn, oder auch

der Versuch in sorgfältig eingeriebenen Stöpselgläsern gemacht werden.

I.

Die Wiederherstellung des Goldes.

1. Aus der gewöhnlichen Auflösung in Salzsäure oder der Chlorverbindung.

Aufser Titan, Wolfram, Molybdän, Chrom (wahrscheinlich auch Tantal), Platin, wenn es vollkommen rein und die Goldauflösung nicht ganz neutral ist*) Osmium, Iridium und Rhodium bewirken alle übrigen Metalle die Reduction des Goldes, und zwar alle vollständig, aber in sehr verschiedener Zeit. Unter gleichen Umständen erfolgt sie am schnellsten durch Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Wismuth, Arsenik und Kobalt, langsamer bei Kadmium, Nickel, Blei, Tellur, Mangan, Quecksilber, Uran; und am langsamsten bei Antimon, Silber und Palladium, so dafs schon nach wenigen Stunden bei Eisen, Kupfer, Wismuth etc. die Auflösung keine Spur von Gold mehr enthält, bei der Einwirkung der übrigen Metalle hingegen war nach langer Zeit noch Gold in der Auflösung, so z. B. nach zwei Tagen noch beim Nickel und nach sechs Tagen noch beim Antimon. Bei den meisten ist der Grund der langsamen Reduction der, dafs das reducirte Gold die Oberfläche des Metalls mehr oder weniger fest überzieht. Dieses ist namentlich beim Quecksilber der Fall, dessen Oberfläche von dem reducirten Golde oder richtiger von dem gebildeten Goldamalgam überzogen wird. Man kann daher hier die Reduction sehr beschleuni-

*) Ist hingegen das Platin, wie es bei dem gewöhnlich verarbeiteten der Fall ist, nicht ganz rein, oder hat die Goldauflösung keine freie Säure, so erfolgt allerdings eine schwache Reduction des Goldes.

gen, wenn dieser Ueberzug weggestrichen, und so immer eine reine Quecksilberfläche dargestellt wird, in welchem Falle dieses Metall eben so schnell wie die andern die Auflösung vollständig reducirt. Beim Silber, welches so wie vom reducirten Golde, so auch von dem gebildeten Chlorsilber überzogen wird, hört dann alle fernere Einwirkung auf, so dafs die Ausscheidung alles aufgelösten Goldes nur durch die Anwendung eines andern Silberstäbchens mit reiner Fläche, oder was dasselbe ist, wenn im Verhältnifs zur Goldauflösung gleich vom Anfange an ein sehr breiter Silberstab angewandt worden ist, bewirkt werden kann. Beim Palladium findet dasselbe, wie beim Silber statt, so dafs, wenn die Goldauflösung vollkommen neutral ist, nach einiger Zeit alle Reduction aufhört, indem das reducirte Gold einen festen Ueberzug bildet; bei freier Säure hingegen erfolgt sie, obgleich langsam, doch vollständig, weil dann das Metall von dem reducirten Golde nicht so fest überzogen wird.

Die Erscheinungen dieser Reduction biethen nur wenig Verschiedenheit dar, im Allgemeinen wird das Gold als braunes Pulver ohne Metallglanz dargestellt, welches sich entweder an dem reducirenden Metall allein, oder zugleich an den Wänden des Gefäfses anlegt. Bei einigen, wie beim Kupfer, Eisen, Zink und Kadmium scheidet es sich als Metallhäutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; an Wismuth, Antimon, Arsenik, Palladium legt es sich mit vollkommenen Metallglanze an; das Blei scheidet es anfangs ziemlich schnell in schwarzen Dendriten ab, dann aber erfolgt die Reduction sehr langsam, oder hört auch ganz auf, weil das Blei, wie das Silber, aufser dem Golde zugleich von gebildetem Chlorblei überzogen wird. Das Zinn endlich unterscheidet sich von den übrigen Metallen dadurch, dafs, nachdem es einen Theil Gold ausgeschieden und sich an

der

der Stelle desselben aufgelöst hat, diese Auflösung des Zinnoxydulsalzes mit der übrigen Goldauflösung Goldpurpur bildet.

2. Aus der Auflösung eines Doppelsalzes oder Doppelchlorids, wie aus der des Goldnatronium-Chlorids erfolgt ebenfalls durch alle Metalle Reduction, sehr schnell durch Wismuth, Eisen, Kobalt, Kupfer, Arsenik, Uran und Blei. Langsam bei Antimon, Silber, Quecksilber, Zinn, Palladium und Mangan. Bei Eisen und Arsenik allein stellt sich das Gold mit Metallglanz dar, und bei Zinn wird es nach längerer Zeit erst als schwarzes Pulver abgeschieden.
3. Aus der Auflösung des Goldoxyds oder richtiger des Goldchlorids in Alkalien. Auch aus dieser Auflösung erfolgt die Reduction, obgleich langsam, durch die meisten Metalle, am schnellsten und vollständigsten durch Antimon und Blei, so dafs unter gleichen Umständen nach 24 Stunden bei diesen beiden Metallen, und nach 2 Tagen beim Arsenik und Quecksilber keine Spur von Gold mehr in der Auflösung ist, während bei den übrigen Metallen hingegen noch nach 8 Tagen verhältnifsmäfsig viel Gold aufgelöst ist. Am langsamsten wirkt Silber, welches hier von dem reducirten Golde mit vollkommnem Metallglanze überzogen wird, da unter diesen Umständen kein Chlorsilber gebildet werden kann, welches dieses metallische Ueberziehen hindert, wie dies bei Anwendung der gewöhnlichen Goldauflösung der Fall ist. Noch langsamer reducirt Nickel, so dafs wenn beim Silber nach 24 Stunden das dargestellte Gold schon deutlich wahrzunehmen ist, es bei diesem Metall kaum in 2 Tagen geschieht. Palladium verhält sich ziemlich wie Nickel, Eisen allein ist ohne Wirkung, vorausgesetzt jedoch dafs diese Versuche, wie

nothwendig ist, in verschlossenen Gefäfsen angestellt werden, denn in offenen geht die alkalische Auflösung durch die Anziehung der Kohlensäure bald in die gewöhnliche Goldauflösung oder in die eines Doppelsalzes über, welches, wie angegeben, von allen Metallen reducirt wird.

4. Auf Goldamonium (Knallgold) wirkt kein Metall, auch nicht beim Zusatz einer Säure, wie Salpeter oder Schwefelsäure. Bei Anwendung von Salzsäure hingegen erfolgt wieder wie natürlich die Reduction, wie solches bei der einfachen Goldauflösung statt findet.

Das Gold wird ferner auch von nicht metallischen Körpern wieder hergestellt. Zu den einfachen Stoffen, welche diefs bewirken, gehören:

a) Phosphor, welcher das Gold vollständig, und zwar bei jeder Temperatur aus der Auflösung ausscheidet; dieses ist jedoch nur der Fall, wenn dieser Stoff im festen Zustande angewandt wird; hingegen im Weingeist oder Aether aufgelöst erfolgt die Ausscheidung eines violettrothen Pulvers oder die Färbung der Flüssigkeit. In manchen Fällen geschieht dieses auch durch Phosphor in Substanz, wenn die Auflösung nur eine sehr geringe Menge Gold enthält.

b) Schwefel. Dieser Stoff bewirkt die Reduction nur äufserst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, so dafs nach vielen Tagen noch keine Spur von reducirtem Golde wahrzunehmen ist, schneller bei erhöhter. Der Schwefel erscheint dann an einzelnen Stellen wie von Goldadern durchzogen.

c) Kohle reducirt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei erhöhter hingegen scheidet sie ziemlich schnell das Gold aus, welches sie mit vollkommnem Metallglanze gleichmäfsig überzieht.

d) Selen verhält sich ganz so wie Kohle.

Wahrscheinlich würde Bor die Reduction bewirken, hingegen von Jod und Brom erfolgt sie eben so wenig wie von Chlor.

e) Stickstoff endlich bewirkt ebenfalls die Reduction sehr langsam, so dafs sie selbst bei Anwendung der neutralen Goldauflösung erst nach mehreren Wochen wahrgenommen werden kann; noch weit langsamer erfolgt sie daher durch die atmospärische Luft, indem dann nach Monaten kaum Spuren von reducirtem Golde sichtbar sind.

f) Bei der so sehr leichten Reducirbarkeit dieses Metalls war es mir auffallend, dafs der Wasserstoff, wie allgemein angenommen wird, keine vollständige, sondern nur eine theilweise Reduction zu Suboxyd bewirken solle. Meine Versuche hierüber gaben folgendes Resultat: Wasserstoffluft aus gewöhnlichem undestillirten Zink dargestellt bewirkt allerdings neben der Ausscheidung einer geringen Menge Metalls auch eine violettrothe Färbung der Flüssigkeit; die durch Kalilauge gewaschene Luft hingegen nur die Reduction. Diese ist übrigens sehr schwach, und findet nur langsam statt, so dafs erst nach $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$stündigem Durchstreichen dieser Luft die Reduction selbst bei der vollkommen neutralen und verdünnten Goldauflösung wahrgenommen werden kann; noch langsamer ist der Erfolg bei der Gegenwart freier Säure.

Dafs übrigens die Reduction durch diesen Stoff bei diesen und den noch anzugebenden Metallsalzen so sehr schwach ist, liegt in der äufserst raschen und flüchtigen Berührung, welche unter diesen Umständen zwischen dieser Luft und dem aufgelösten Metalloxyde statt findet — indem bei diesen Versuchen die Entbindungsröhre blofs in ein offenes

mit der Metallauflösung gefülltes Gefäfs geleitet worden ist, — stärker müfste natürlich die Wirkung ausfallen, wenn die Luft unter der Goldauflösung aufgefangen und lange in Berührung mit derselben gesetzt würde, wiewohl sie niemals in irgend einem erheblichen Verhältnisse zu der stehen wird, welche, wie bekannt, diese Luft auf die trockenen Metalloxyde ausübt. Daher auch die vollständige Reduction des Goldes nach der Fulhame Versuchen selbst aus der Auflösung dann statt findet, wenn diese Auflösung auf einer Fläche ausgebreitet gleichsam getrocknet der Luft ausgesetzt wird.

Zu den zusammengesetzten Körpern, welche das Gold aus der Auflösung wieder herstellen, gehören folgende:

1. Stickoxyd und salpetriche Säure. Die Reduction erfolgt hier unmittelbar und vollständig und zwar selbst bei freier Säure der Goldauflösung, nur wird dann natürlich bei längerer Einwirkung dieser Körper das reducirte Gold nach einiger Zeit wieder aufgelöst werden*).
2. Schwefliche Säure reducirt wie bekannt schnell die Goldauflösung; ich fand dafs auch
3. die Unterschwefelsäure, so wie
4. die phosphorige Säure sich gleich verhält. Wie bekannt reducirt auch
5. die Kleesäure, Gallussäure und
6. die Weinsäure, jedoch erst nach einiger Zeit.
7. So wie diese Säuren im freien Zustande, so erfolgt auch die Reduction, wenn sie mit Basen verbunden sind, daher namentlich auch die Verbindungen des Stickoxyds so wie der salpetrichen Säure mit Alkalien, Metalloxyden, wie z. B. mit Blei, Kupfer, Silber etc. reducirend wirken.

*) Ueber diese unlängst entdeckte reducirende Wirkung des Stickstoffs und dieser Oxyde, s. Poggend. Annalen Bd. XVII S. 137.

8. Wie diese oxydirbaren Säuern, so bewirken auch die Basen, welche höher oxydirt werden können, die Reduction, jedoch mit dem Unterschiede, dafs es bei einigen weniger im freien Zustande als in Verbindung mit Säuern geschieht. Namentlich erfolgt die Reduction von den oxydulirten Eisensalzen und auch vom Hydrat des Oxyduls, aber nicht vom reinen Oxydul, eben so von den oxydulirten Kupfersalzen, besonders von Kupferchlorür, hier zugleich von Kupferoxydul sowohl als Hydrat als ohne Wasser. Eben so verhalten sich die Oxyde von Chrom, Wolfram und Molybdän sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuern. Wenn aber die Maganoxydulsalze keine Reduction bewirken, so ist hier der Grund, dafs das höhere Oxyd dieses Metalls nur eine sehr schwache Basis bildet, oder dafs bei der höhern Oxydation sowohl das Superoxyd oder gar die Mangansäure gebildet wird, die keine Anziehung zu der Säure haben. Die Reduction durch diese nicht metallischen Körper findet übrigens eben so wie aus der gewöhnlichen Goldauflösung auch aus der des Doppelsalzes statt. Die alkalische Auflösung wird nur von wenigen dieser Körper reducirt, wie solches aus der Natur dieser Körper leicht einzusehen ist.

Vergleichen wir nun das Verhalten der Goldauflösung zu diesen verschiedenen Körpern mit den vorausgeschickten Erörterungen über den Einfluss, den die verschiedenen Umstände auf die Reduction ausüben, so sehen wir, dafs hier ungeachtet der stattfindenden hemmenden Momente dennoch beinahe immer die Reduction erfolgt; d. h. die Neigung dieses Metalls sich regulinisch darzustellen ist so stark, dafs ihm selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen und selbst von solchen Körpern der Sauerstoff entzo-

gen wird, die entweder überhaupt nicht leicht oxydirbar, oder die bereits bis zu einem bestimmten Grade oxydirt sind. Daher erfolgt auch hier die Reduction vollständig, und wenn sie in einzelnen Fällen nach einiger Zeit aufhört, so beruht diese hemmende Wirkung auf dem festen Ueberzuge, den das reducirende Metall vom Golde erhält, wodurch es an der fernern Einwirkung auf die Goldauflösung verhindert wird und ist demnach nur relativ für das angewandte Metallstäbchen, wie bereits oben erörtert worden ist.

Ich sage mit Bedacht die Neigung sich regulinisch darzustellen, um damit anzudeuten, dafs bei diesem Metalle der Grund der leichten Reducirbarkeit, nicht allein in dem negativen oder in dem geringen Grade der Verwandtschaft zum Sauerstoff, sondern zugleich in etwas positivem liege. Daher es sich auch wesentlich von allen übrigen Metallen unterscheidet und was zunächst den Zweck dieser Darstellung betrifft von allen Metallen, welche es reduciren, beinahe unter allen Umständen, wieder hergestellt wird. Doch findet auch hier eine oder die andere Ausnahme als Bestätigung des Angegebenen über den Einfluſs der verschiedenen Umstände statt, so dafs das z. B. Eisen aus der alkalischen Auflösung die Reduction nicht bewirkt.

II.

Reduction des Platins.

1. Aus der Auflösung in Salzsäure oder der Chlorverbindung. Die Reduction wird durch alle Metalle die das Gold reduciren, Palladium ausgenommen, bewirkt; aber so schnell und vollkommen die Reduction des Goldes, so langsam und unvollkommen ist die des Platins. Im Allgemeinen findet bei der unmittelbaren Berührung kaum eine Wirkung statt, wie dieses doch

bei den Auflösungen weit positiverer oder weit oxydirbarerer Metalle der Fall ist; erst nach einiger Zeit laufen die Metalle schwarz an, und darin scheint auch bei mehreren eine lange Zeit hindurch einzig und allein die Wirkung zu bestehen. Am schnellsten und vollkommensten wird das Platin reducirt durch Eisen, Zink, Kadmium, Kupfer und Kobalt, wozu jedoch unter obigen ziemlich gleichen Umständen mehr als das vierfache der Zeit, welche die Reduction des Goldes erfordert, nöthig ist. Das ausgeschiedene Platin überzieht diese Metalle als schwarzes Pulver, welches nach einiger Zeit Zusammenhang erhält und sich als Blättchen von den Metallen ablöst. Bei einigen legt es sich mit Metallglanz an der Stelle des Glases an, wo dieses von der Spitze des reducirenden Metallstäbchens berührt wird, und wächst von da aus an der Wand des Glases fort. Besonders zeigt Kupfer und Eisen diese Erscheinung. Langsamer ist die Reduction durch Nickel, Wismuth und Quecksilber, bei welchem letztern ebenfalls eine bedeutende Beschleunigung durch Hinwegnahme des Ueberzuges von Platin statt findet. Antimon läuft blofs grau an, und darin besteht in den ersten Tagen die ganze Wirkung, nach längerer Zeit hingegen reducirt es vollständig alles Platin. Arsenik überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver und färbt auch die Flüssigkeit dunkel, aber eine vollkommne Reduction alles Platins findet selbst nach mehreren Monaten nicht statt. Zinn reducirt zwar schnell, aber es findet hier eine ähnliche Erscheinung wie beim Golde statt; das an der Stelle des Platins aufgelöste Zinn bildet mit dem Platinsalz eine eigenthümliche Verbindung von braunrother Farbe, die jedoch, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt ist, nicht nieder fällt, sondern aufgelöst bleibt. Blei reducirt anfangs

ziemlich schnell, aber mit dem gebildeten Chlorblei legt sich auch das neutrale oder basische Platinsalz, oder einfaches Chlorplatin an dem Blei an, und entgeht so der Reduction. Aehnlich, aber weit langsamer wirkt Silber. Tellur bewirkt anfangs Reduction, dann die Ausscheidung eines schwarzen Pulvers, welches wahrscheinlich die Verbindung beider Metalle in einem niedrigeren Oxydationszustande ist. Sehr unbedeutend ist die Reduction durch Mangan. Bei keinem Metall wird das ausgeschiedene Platin krystallinisch oder dendritisch erhalten; dagegen mit vollkommnen Metallglanz, aufser in den erwähnten Fällen, in welchen es sich an dem Glase anlegt, auch noch durch Wismuth und vorzüglich schön durch Antimon.

2. Die Auflösung des Doppelchlorids sowohl von Natronium, welches bekanntlich leicht auflöslich, als von Kalium und Amonium (Platinsalmiak) welche schwer auflöslich sind, wird im Allgemeinen, nur weit langsamer von eben diesen Metallen reducirt, — doch dürfte bei einzelnen Metallen das ausgeschiedene schwarze Pulver nicht metallinisches Platin seyn, sondern das Suboxyd — ausgenommen von Zinn, welches keine andere Wirkung hervorbringt als dafs sich nach einiger Zeit an einzelnen Stellen desselben ein braunes pilzartiges Pulver anlegt. Hingegen wird
3. die farbenlose Auflösung des Platinsalmiaks in Amonium nur durch wenige Metalle, und namentlich nur durch die, welche als Oxyd in Amonium leicht auflöslich sind, reducirt.

Von den nicht metallischen einfachen Stoffen bewirkt die Reduction des Platins nur der Phosphor, und zwar sowohl aus der einfachen Auflösung als auch aus der Auflösung der Doppelsalze. Von den

andern einfachen Stoffen hingegen, wie von Kohle, Schwefel etc. erfolgt selbst beim Kochen mit der Platinauflösung keine Reduction. Eben so wenig von Wasserstoff und Stickstoff und von denjenigen Säuern und Salzen, welche das Gold wieder herstellen.

III.

Wiederherstellung des Osmiums.

Aus der Auflösung des weifsen Oxyds sowohl im Wasser als wässrigen Säuren.

Das Osmium wird von allen Metallen in der Reihe von Zink bis Palladium, und dieses mit begriffen, reducirt. Sehr schnell erfolgt die Reduction bei Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, dann auch bei Kobalt, Nickel, Mangan, Uran, Blei, Arsenik und Wismuth; langsam bei Antimon, Quecksilber, Silber, Tellur und bei Palladium. In Hinsicht der Darstellung des Osmiums findet keine bedeutende Verschiedenheit statt; im Allgemeinen nämlich legt es sich an dem reducirenden Metall als ein schwarzes glanzloses Pulver an; bei einigen, wie bei Zinn, Eisen und Kadmium stellt es sich als ein bläulich oder röthlich-schwarzes Pulver dar, welches lange in der Flüssigkeit schwebend erhalten wird, und ihr dadurh eine blaue oder violette Farbe mittheilt. Dieses hängt zum Theil von dem gesättigten oder verdünnten Zustande, mehr aber davon ab, ob die blofse Auflösung des Oxyds in Wasser oder die mit einem Zusatz einer Säure angewandt worden ist. Im erstern Falle geht auch die Reduction überhaupt äufserst langsam und unvollkommen von statten, die beim Zusatz einer Säure sehr beschleunigt wird, was jedoch wieder nur in geringer Menge seyn darf, indem bei einer gröfsern Menge die Reduction verzögert wird. Bei einigen geht das reducirte Metall eine Verbindung mit dem reducirenden ein, wie beim Antimon, Quecksilber, Silber und Palladium. Was

die vollständige Ausscheidung des Osmiums betrifft, so findet diese nur in den Fällen nicht statt, wenn eine solche Verbindung erfolgt, durch welche die fernere Einwirkung verhindert oder wenigstens sehr verzögert wird. Am schnellsten und vollständigsten reduciren Eisen und Zinn, wovon der Grund der ist, dafs aufser diesen Metallen selbst auch die oxydulirten Salze derselben, die hier gebildet werden, die Reduction bewirken, daher auch vorzüglich von diesen beiden Metallen unter allen Umständen violett oder blau gefärbte Streifen gebildet werden, durch welche die Flüssigkeit die angegebene Farbe erhält. So wie Eisen und Zinn durch das angegebene, so zeichnet sich das Antimon durch den Umstand aus, dafs der frische strahliche Bruch desselben bei weitem schneller als die glatte Fläche des geschmolzenen Metalls die Reduction bewirkt.

Von nicht metallischen einfachen Stoffen wird das Osmium nur von Phosphor reducirt, dagegen von den zusammengesetzten Körpern von der schwefligen Säure, wie bereits angegeben von dem oxydulirten Eisen- und Zinnsalzen, dann noch, wie bekannt, von Weingeist, Aether, Gallussäure und wahrscheinlich auch von mehreren derjenigen organischen Körper, welche das Gold reducirten; von Kleesäure jedoch nicht.

IV.

Wiederherstellung des Irridiums.

Die Angabe von Tennant, dafs dieses Metall bis auf Gold und Platin von allen übrigen reducirt wird, fand ich bei meinen Versuchen nur in dem Falle bestätigt, wenn die Auflösung des Oxyds, oder des Sesquioxyds, oder des Chlorids und Sesquichlorids angewandt wird, hingegen auf die Auflösung des Oxyduls oder Chlorürs wirken mehrere Metalle entweder gar nicht oder sehr unbedeutend ein, und eben *so auf* die Auflösung des Sesquioxyduls oder Ses-

quichlorürs. Weniger bedeutend ist der neutrale Zustand, — obgleich auch hier durch Zusatz einer Säure die Reduction sehr beschleunigt wird — und ohne allen Einfluſs ist, ob die Auflösung ein einfaches oder Doppelsalz des Irridiums enthält. Die Schnelligkeit der Reduction findet ungefähr in folgender Ordnung statt: Zink, Kadmium, Eisen, Blei, Kupfer, Kobalt, Uran, Arsenik, Tellur, Mangan, Nickel, Antimon, Wismuth, Zinn, Quecksilber, Silber und Palladium; wobei besonders die schwache und langsame Einwirkung des Zinns bemerkenswerth ist, welche nicht einmal durch Zusatz von Säuern sehr beschleunigt wird, was hingegen bei den übrigen und selbst beim Quecksilber und Silber im hohen Grade der Fall ist. Das reducirte Irridium wird im Allgemeinen als schwarzes Pulver dargestellt oder legt sich fest an dem reducirenden Metall ohne allen Metallglanz an, wie bei Kupfer, Eisen u. a.

Von nicht metallischen Körpern erfolgt keine Reduction, selbst nicht von Phosphor.

V.

Wiederherstellung des Rhodiums.

Dieses Metall wird aus der gelben Auflösung der Oxydsalze durch alle Metalle bis zum Silber reducirt, und zwar sehr schnell von Eisen, Zink, Kadmium, dann ziemlich leicht durch Kupfer, Kobalt; langsam erfolgt sie von Blei, Uran, Arsenik, Mangan und Antimon; Wismuth, Tellur und Quecksilber hingegen zeigen nur Spuren von Reduction; Zinn scheidet anfangs ein braunes Pulver aus (eine ähnliche Verbindung wie Goldpurpur u. dgl.) dann aber erfolgt die Reduction und das Pulver nimmt eine schwarze Farbe an. Ist hingegen das Metall höher oxydirt, wie es z. B. erhalten wird, wenn das gelbe salpetersaure Salz einer höhern Temperatur ausgesetzt wird,

wodurch es in eine braune Masse übergeht, die sich mit dunkelbrauner Farbe leicht im Wasser auflöst, so erfolgt durch kein Metall Reduction, selbst nicht durch Zink; eben so wenig erfolgt die Reduction bei dem niedrigen Oxyd, also aus der grünen oder blauen Auflösung. So grofs diesemnach der Einfluſs des Oxydationszustandes ist, so wenig bringt die Säure einen Unterschied hervor und namentlich werden die gelben Auflösungen von schwefelsauerm, phosphorsauerm, salzsauerm und salpetersauerm Rhodiumoxyd gleich gut reducirt.

Eben so wenig findet ein Unterschied bei der Reduction statt, wenn statt des einfachen Salzes ein Doppelsalz, wie solche mit Ausnahme der Salpetersäure mit den übrigen leicht gebildet werden können, angewandt wird. Sehr bemerkenswerth ist bei diesem Metall der bedeutend hemmende Einfluſs, den der vollkommen neutrale Zustand des Salzes auf die Reduction ausübt, so daſs z. B. die neutrale gelbe salpetersaure Auflösung kaum noch von Zink, aber von keinem andern Metall reducirt wird, und noch mehr ist dieses der Fall, wenn das Rhodium in einem andern Oxydationszustande aufgelöst ist; umgekehrt ist die Gegenwart viel freier Säure sehr befördernd, so daſs auch in diesem Falle durch einzelne Metalle aus der blauen oder braunen Auflösung die Reduction erfolgt. Das ausgeschiedene Metall stellt sich immer bloſs als schwarzes glanzloses Pulver dar, welches beim Glätten Metallglanz und die eigenthümlich graue Farbe dieses Metalls zeigt.

Zu den nicht metallischen Stoffen, welches dieses Metall aus der Auflösung reduciren, gehört einzig und allein der Phosphor, welche Reduction jedoch niemals vollständig ist, da die dadurch gebildete Phosphorsäure mit dem noch aufgelösten Rhodiumoxyd eine innige Verbindung eingeht, wie dieses genau genommen auſser mit Gold und unter günstigen

Umständen wohl auch mit Silber bei allen andern Metallen, welche von Phosphor reducirt werden, der Fall ist *).

VI.

Wiederherstellung des Palladiums.

1. Sowohl aus der salpetersauern als aus der salzsauern Auflösung.

Die Reduction erfolgt genau durch alle Metalle welche das Silber reduciren. Das Silber selbst bewirkt ebenfalls aus der salpetersauern Auflösung nach einiger Zeit eine theilweise schwache Reduction, so jedoch, dafs auch durch das Hinzuthun von frischem Silber keine vollständige Ausscheidung erfolgt, indem die gebildete Silberauflösung mit der unzersetzten Palladiumauflösung eine Verbindung eingeht, welche beim Verdampfen krystallisirt. Zinn zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei der Reduction des Goldes und Platins. Sobald nämlich ein Theil Palladium reducirt ist, so nimmt die Flüssigkeit eine braune oder wenn viel freie Salzsäure gegenwärtig ist eine grüne Farbe an, im erstern Falle wird auch ein brauner Niederschlag gebildet. Dieses nämlich ist die Wirkung des oxydulirten Zinnsalzes auf die Palladiumauflösung, welches Zinnsalz bei der Reduction des Palladiums natürlich gebildet wird. Eine ähnliche Wirkung wie das Zinn übt auch das Quecksilber auf salpetersaures Palladium aus, indem salpetersaures Quecksilberoxydul was hier zunächst gebildet wird mit der Palladiumauflösung einen braunen Niederschlag bildet. (S. Schweigg. Journ. Bd. 51. S. 192) Mangan bewirkt sehr langsam eine schwache Reduction.

2. Aus der Auflösung des salpetersauern Amoniumdoppelsalzes erfolgt die Reduction eben so wie aus der einfachen Auflösung, nur weit langsamer.

*) Bei Wiederholung dieses Versuches mit ganz reiner Rhodiumauflösung konnte ich keine Reduction wahrnehmen.

Von den einfachen nicht metallischen Stoffen wird das Palladium nur von Phosphor, Stickstoff und Wasserstoffluft, von diesen beiden Luftarten weit rascher und in gröfserer Menge als das Gold reducirt, so dafs der aus der athmosphärischen Luft durch Absorption des Sauerstoffs dargestellte Stickstoff schon nach 8 Tagen und die unveränderte athmosphärische Luft nach wenigen Wochen, das reducirte Palladium als Metallhäutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit darstellte. (Siehe Pogg. Annal. Bd. 17. S. 137 u. f.) Eben so wie von dieser erfolgt auch von Wasserstoffluft die Reduction weit schneller und stärker als beim Golde.

Von den zusammengesetzten Stoffen wird dieses Metall nur von den oxydulirten Eisensalzen und zum Theil auch von salpetersaurem Quecksilberoxydul, aber weder von Stickstoffoxyd noch von salpetriger oder schwefliger Säure u. s. w. reducirt.

VII.

Wiederherstellung des Silbers.

1. Aus der salpetersauern Auflösung.

Das Silber wird aus diesem Salze durch alle Metalle ausgenommen das Eisen in der Reihe vom Zink bis zum Silber wieder hergestellt, und zwar beinahe immer nach unmittelbarer Berührung. In Rücksicht der Zeit aber, welche zur vollkommnen Ausscheidung alles Silbers erforderlich ist, zeigen die Metalle eine bedeutende Verschiedenheit. Das Ergebnifs von Versuchen, welche unter möglichst gleichen Umständen angestellt worden sind, war folgendes:

Bei einer Menge von 1 Quentchen einer $\frac{1}{100}$ Silber enthaltenden Auflösung war in weniger als zwei Stunden alles Silber ausgeschieden durch Blei und Zinn. Hingegen zeigte die Auflösung auf welche Kadmium, Zink, Kupfer, Wismuth und Antimon gewirkt hatte, noch deutliche Spuren von Silber, und

zwar nach der angegebenen Reihe immer stärker und stärker. Von den übrigen Metallen hatte am wenigsten in dieser Zeit Arsenik und Quecksilber reducirt. Nach drei Stunden war auch beim Kadmium alles Silber ausgeschieden, bei den andern Metallen hingegen zeigte die Auflösung in der angegebenen Ordnung den Gehalt von Silber an, jedoch mit dem Unterschiede, dafs nunmehr die Flüssigkeit auf welche Arsenik wirkte weniger Silber enthielt, als die welche mit Antimon in Berührung stand, was früher der umgekehrte Fall war. Nach 24 Stunden war nur noch bei Antimon und Quecksilber Silber aufgelöst, und zwar besonders viel bei letzteren, was auch nach 8 Tagen der Fall war. Das reducirte Silber wird gröfstentheils vollkommen metallisch in Gestalt von Faden, Nadeln und Dendriten dargestellt, am schönsten in breiten sehr glänzenden Blättern von Antimon. Unter bestimmten Umständen sind die zu Anfange sich darstellenden Dendriten schwarz und glanzlos, und nahmen später die eigenthümliche Farbe und den Metallglanz an; unter andern Umständen erscheint umgekehrt das zuerst dargestellte Silber mit der natürlichen Farbe und Glanz, das später reducirte hingegen schwarz. Eine Erscheinung die einzig nnd allein auf dem verschiedenen Cohäsionszustande des Silbers beruht, und daher theils von dem koncentrirten oder verdünnten Zustande der Auflösung, theils von der Gegenwart der Säure abhängt, indem beide Umstände auf die Schnelligkeit oder Langsamkeit der Reduction Einfluſs haben. Jedenfalls sind diese schwarzen Dendriten keine Verbindungen des Wasserstoffs, als wofür sie von Ritter und mehreren andern betrachtet worden sind. Ein ähnliches Bewandniſs hat es höchst wahrscheinlich auch mit allen übrigen Metallen, die man bei einem bestimmten Zustande der Darstellung als solche Hydrure bezeichnet, wie dieses von Tellur bereits

Magnus dargethan hat. Zinn zeigt hier ein ähnliches Verhalten wie bei den vorangegangenen Metallsalzen, namentlich bei der Gold-, Platin- und Palladiumauflösung, indem es nach der Ausscheidung eines Theiles Silber auch eine Verbindung wahrscheinlich von Silberoxydul und Zinnoxyd, ähnlich dem Goldpurpur bildet, welches als braunes oder violettes Pulver zu Boden fällt, und auch die Flüssigkeit färbt.

Im Weingeist aufgelöst wird das Silber ebenfalls schnell und mit vollkommenem Metallglanz reducirt, durch Kupfer, Kadmium, Zink, Wismuth und Arsenik; Blei und Zinn stellen es theils mit Metallglanz theils als schwarzes Pulver dar. Ein vollständiges Abscheiden alles Silbers findet jedoch bei diesen beiden Metallen selbst nach langer Einwirkung nicht statt. Dasselbe ist auch beim Quecksilber der Fall, welches das Silber in Form eines schwarzen Pulvers reducirt. Antimon ist ohne Wirkung, Eisen bewirkt, wie bereits erwähnt keine Reduction, sowohl in der wässrigen als in der weingeistigen Auflösung, vorausgesetzt, dafs die Silberauflösung vollkommen neutral ist und die Luft keinen Zutritt hat, und zwar nicht nur bei der unmittelbaren Berührung, sondern wenn dieses Metall noch so lange unter der Silberauflösung aufbewahrt wird. Ist aber umgekehrt die Silberauflösung nicht neutral, sondern enthält sie bei einem bestimmten Grade der Verdünnung freie Säure, oder bleibt das Eisen, indem es aus der Flüssigkeit herausragt, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so erfolgt allerdings die Reduction des Silbers nach längerer oder kürzerer Zeit, was theils von dem Zustande der Verdünnung der Auflösung, so wie von der Menge der freien Säure, theils von der Beschaffenheit des Eisens selbst abhängt. Eine vollständige Reduction des Silbers aber findet unter den günstigen Umständen selbst nach sehr langer Zeit kaum statt.

statt. Der Grund dieses allerdings eigenthümlichen Verhaltens des Eisens, wie ich solches bereits vor 15 Jahren angegeben habe, ist in neuerer Zeit als besonders wichtig hervorgehoben worden, und hat sogar eine ganz eigenthümliche Erklärungsart veranlafst. (Siehe über Metallred. 1828.) Ob ich gleich bereits früher den Grund dieses Verhaltens des Eisens im allgemeinen angegeben habe, so soll dennoch am Schlusse dieses Abschnitts eine nähere Erörterung davon gegeben werden.

2. Ebenso wie die salpetersaure Auflösung, so verhält sich auch mit unbedeutenden Abweichungen, die der Verbindung des Silberoxyd's mit Stickoxyd.

Was bisher nicht weiter angegeben wurde, indem es sich ganz von selbst versteht, dafs nämlich das reducirende Metall an der Stelle des ausgeschiedenen aufgelöst bleibt, verdient hier in so fern eine Erwähnung, als unter diesen Umständen Verbindungen gebildet werden, die sonst entweder gar nicht, oder nur äufserst schwierig bewirkt werden können, so z. B. salpetersaures Antimonoxydul, welches nach der Abscheidung alles Silbers in der Auflösung enthalten ist, und eben so wird salpetersaures Wismuthoxyd aus jeder beliebig verdünnten Silberauflösung gebildet, da diese Salze für sich so leicht durch das Verdünnen mit Wasser zersetzt werden. Eben so werden durch die Reduction des Stickoxyd-Silbers Stickoxyd-Verbindungen von allen reducirenden Metallen gebildet, die kaum auf eine andere Weise dargestellt werden können. Ein Umstand der in praktischer Hinsicht zu benutzen sein dürfte.

3. Schwefelsaures Silber.

Die wässrige Auflösung dieses Salzes wird im allgemeinen eben so leicht und vollständig wie die vorhergehenden Salze durch dieselben Metalle reducirt, ja, was wohl im voraus kaum vermuthet werden

konnte, vom Blei eben so schnell wie die salpetersaure Auflösung. Der wesentliche Unterschied findet hier in Rücksicht des Verhaltens des Eisens, und des Wismuths und Antimons statt, und zwar ist dieses Verhalten das entgegengesetzte von dem beim salpetersauren Silber angegebenen, indem das Eisen schnell und vollständig reducirt, Antimon und Wismuth hingegen, unter bestimmten Umständen, ohne alle Wirkung sind. *)

4. So wie diese auflöslichen, so verhalten sich auch im allgemeinen die unauflöslichen Silbersalze, wenn sie unter Wasser mit den Metallen in Berührung gesetzt werden. Nur erfolgt die Reduction weit langsamer, und gröfstentheils unvollständig. Namentlich zeigt das kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd ein gleiches Verhalten wie das schwefelsaure, so dafs vom Eisen wie vom Blei die Reduction statt findet, von Antimon hingegen nicht. Wismuth wirkt

*) Der Mangel an aller Wirkung findet nur bei verdünnter Auflösung, und in den ersten Tagen statt, dann erfolgt allerdings Reduction, die jedoch sehr langsam von statten geht. Es hängt daher hier von der Concentration der Auflösung, demnach auch von der Gegenwart der freien Säure ab, — da dieses Salz niemals vollkommen neutral ist, — ob diese Reduction bald, oder nach längerer Zeit erfolgt; ich habe sie bei einer verdünnten erst am dritten Tage, bei der concentrirtesten hingegen schnell erfolgen sehen. Der Widerspruch, der zwischen dieser, und meiner frühern Angabe, S. Poggend. B. 82, S. 47, statt findet, beruht demnach darauf, dafs ich mich damals wahrscheinlich einer sehr verdünnten Auflösung bediente, und nachdem ich in mehreren Tagen keine Wirkung wahrnahm, sie als ganz und gar nicht statt findend betrachtete. Vielleicht dafs der Grund dieses abweichenden Verhaltens zugleich in der nicht reinen Beschaffenheit dieser beiden Metalle, welche ich im Jahre 1826 anwandte, zu suchen ist, da hingegen die gegenwärtig angewandten rein sind. Uebrigens findet in dem bezeichneten Falle auch in der That gar keine Reduktion statt, vorausgesetzt dafs sie in mehreren Tagen nicht erfolgt, wenn der Versuch in verschlossenen Gefäfsen angestellt wird, wovon der Grund leicht einzusehen ist.

jedoch hier reducirend, was hingegen, wie angegeben, unter bestimmten Umständen beim schwefelsauren nicht der Fall ist. Ganz anders verhält sich

5. Chromsaures Silber. Dieses erleidet unmittelbar keine Veränderung, sondern erst nach längerer Zeit und namentlich erst dann, wenn die angewandten Metalle sich auf Kosten des Wassers und der Luft oxydiren. Bei Einwirkung von Blei, Zinn und Eisen wird dann ein braunes, theils schleimiges, theils metallisch glänzendes, bei Zink ein schwarzbraunes dendritisches, und bei Arsenik ein mehr grünes Pulver ausgeschieden. Kadmium allein stellt das Silber rein dar, Kupfer, Quecksilber und Nickel zeigen selbst nach mehreren Wochen keine andere Wirkung, als dafs die Flüssigkeit, das Wasser, eine gelbe Farbe annimmt, was auch bei den angeführten Metallen, durch welche zugleich eine Ausscheidung statt gefunden, ebenfalls der Fall ist. Antimon und Wismuth zeigen nicht einmal diese Wirkung. Dieses ganz abweichende Verhalten beruht zunächst darauf, dafs dieses Salz in ganz reinem Zustande wirklich und absolut unauflöslich im Wasser ist, was hingegen bei den andern, wie bei kohlensauren und phosphosauren, nur im relativen Sinne der Fall ist. Diese nämlich werden in geringer Menge aufgelöst, die Metalle wirken daher auf diese Auflösung reducirend ein, und indem das aufgelöste Metall ausgefällt wird, löst das Wasser eine neue Quantität vom Salze auf, welche nun wieder reducirt wird, u. s. f., so dafs hier, wie angegeben, kein wesentlicher Unterschied von den eigentlichen auflöslichen Salzen ist, der hingegen bei dem absolut unauflöslichen chromsauren Salze nothwendig statt finden mufs. Ein zweiter Grund des wesentlich verschiedenen Verhaltens dieses Salzes zu den verschiedenen Metallen liegt darin, dafs diese Metalle, aufser auf das Silberoxyd, zugleich mehr oder weniger desoxydirend auf die Chromsäure

einwirken. Das Ausgeschiedene ist daher entweder metallisches Silber und braunes Chromoxyd, wie z. B. bei Einwirkung des Zinns und Blei's, oder es enthält Chromoxydul, wie bei Einwirkung des Arseniks, oder das Dargestellte enthält eine Verbindung von Silberoxydul und Chromoxyd, oder Oxydul, endlich aufser diesem zugleich die Verbindung der Chromsäure oder des Chromoxyds mit dem gebildeten Oxyd des reducirenden Metalls. Durch diesen letzteren Umstand ist es erklärbar, warum die Flüssigkeit, das Wasser, welches, wie angegeben, sobald eine Einwirkung statt findet, gelb gefärbt ist, niemals etwas von dem reducirenden Metalle enthält, und daher nicht einmal auf Schwefel-Wasserstoff, oder bei Einwirkung des Eisens und des Kupfers auf blausaures Eisenkali reagirt, während sie den Gehalt von Chromsäure durch essigsaures Blei deutlich anzeigt.

6. Aus dem Chlorsilber erfolgt die Reduction bei Berühren unter Wasser ziemlich schnell und vollständig durch Zink, Eisen, Kadmium, Kobalt, Arsenik, langsam bei Blei und Nickel, sehr langsam und unvollständig durch Kupfer, Antimon und Quecksilber. Am langsamsten durch Zinn, Wismuth und Mangan, so dafs erst nach mehreren Wochen deutliche Spuren der Einwirkung wahrgenommen werden können. Die Wirkung ist im allgemeinen von der Art, dafs das reducirte Silber sich an dem Chlorsilber selbst, und nicht an dem reducirenden Metall, wie bei den auflöslichen Salzen anlegt, oder richtiger, das Chlorsilber wird mit unveränderter Gestalt in metallisches Silber verwandelt, während das Wasser die gebildete Verbindung des Chlors mit dem reducirenden Metall enthält, versteht sich, in wiefern die Verbindung im Wasser auflöslich ist. Die Reduction findet daher am vollständigsten dann statt, wenn eben dieses der Fall ist, wie beim Eisen, Zink, Kadmium, Kobalt, Nickel und auch beim

Arsenik, was beim letztern in so fern bemerkenswerth ist, als es ohne Rücksicht auf die Menge des angewandten Wassers statt findet, da sonst, wie bekannt, das Chlorarsenik durchs Wasser zersetzt wird.

7. Silberoxyd in Wasser aufgelöst.

Aus dieser Auflösung, und vorausgesetzt, dafs das Oxyd ganz rein und frei von jeder Spur eines Silbersalzes, also selbst des kohlensauren Silberoxyd's ist, erfolgt die Reduction nur durch Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer, aber nicht durch Eisen, Nickel und Kobalt, und die übrigen Metalle, die es aus dem auflöslichen Salze wiederherstellen. *)

8. Die Auflösung des Silberoxyds in Amoniak wird schnell und vollkommen von Zink, Kupfer, und Arsenik, langsamer von Kadmium, Quecksilber, Tellur und Blei, und unbedeutend von Mangan und Antimon reducirt; Wismuth, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt etc. sind ohne Wirkung.

Das ausgeschiedene Silber erscheint hier ohne Metallglanz als moosartiges, grauschwarzes Pulver; beim Zink ist dieses jedoch nur dann der Fall, wenn es von der Flüssigkeit ganz bedeckt ist, ragt es hingegen aus derselben heraus, dann stellt sich das Silber auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit vollkommenem Metallglanz als eine Haut dar, welche, vom Zink ausgehend, sich immer weiter verbreitet.

Ganz anders, wie die Auflösung des Silberoxyds in Amoniak, verhält sich die eines Silbersalzes, und auch diese wieder verschieden nach der verschiedenen Natur der Säure des Salzes. Um das Detail

---

*) Wer daher diese meine Angabe näher prüfen will, mufs zunächst überzeugt sein, dafs er das reine Oxyd aufgelöst hat — da dieses leicht aus der Luft etwas Kohlensäure anziehet — dann mufs bei Anwendung des Eisens dieses Metall von der Flüssigkeit ganz bedeckt sein.

dieser Erscheinungen nicht zu sehr anzuhäufen, mögen blos folgende als Beispiele hier aufgeführt werden.

9. Salpetersaures Silberoxyd, in Amoniak aufgelöst, oder, was dasselbe ist, die wässerige Auflösung dieses Salzes mit Amoniak vermischt, wird im allgemeinen von eben den Metallen reducirt, welche die wässrige Auflösung für sich reduciren, nur erfolgt die Reduction schneller und vollständiger durch solche Metalle, deren Oxyde in Amoniak auflöslich sind, als durch die, welche es nicht sind. Diesem nach wird das Silber schnell und vollständig ausgeschieden, durch Zink, Kadmium, Kupfer und Arsenik; langsam wirkt Kobalt, Quecksilber und Antimon. Aber wie wenig aus dem Verhalten zum Amoniak allein die Wirkung der Metalle im voraus zu bestimmen ist, zeigt Blei und Zinn, welche das Silber ebenfalls schnell und vollständig reduciren. Eisen, Mangan, Nickel und Wismuth sind ohne Wirkung.

10. Die Auflösung des schwefelsauren Silbers zeigt im allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die des salpetersauren, nur dafs Zinn ohne Wirkung ist. Das Blei reducirt zwar langsam aber vollständig, und das Silber stellt sich in schönen glänzenden Blättchen dar; Eisen, Antimon, Nickel sind ohne Wirkung.

11. Auf die Auflösung des Chlorsilbers in Amoniak wirken die meisten Metalle stärker und schneller ein, als auf dieses Salz unter Wasser; ausgenommen jedoch ist Wismuth, welches gar nicht wirkt, und Eisen, welches zwar das in Amoniak Aufgelöste mit vollkommenem Metallglanz ausscheidet, hingegen das Unaufgelöste, mit dem es unter der Flüssigkeit in Berührung steht, nicht, oder nur sehr schwach reducirt. Beim Blei findet eine ähnliche hemmende Wirkung statt, indem es nur das in Amoniak aufgelöste Chlorsilber reducirt, eben so verhält sich das Zinn. Das

reducirte Silber legt sich in diesem Falle nicht nur an diesen Metallen, Blei und Zinn, sondern auch an den Wänden des Gefäfses an.

Noch verdient bemerkt zu werden, dafs sowohl das salpetersaure Silberoxyd, als auch das Chlorsilber schon beim trocknen Berühren mit einigen Metallen reducirt werden, das erstere durch Zink, Kadmium, Zinn und Kupfer, das letztere blofs durch Zink und Eisen, wobei eine wesentliche Bedingung der Zutritt der Luft, d. h. die Feuchtigkeit der Luft ist, wie ich dieses an einem andern Orte umständlich vom Chlorsilber angegeben habe.

Aus diesen Versuchen, welche besonders aus dem Grunde hier in gröfserer Ausführlichkeit als bei den vorhergegangenen und den folgenden Metallen angegeben worden sind, als sie zur Bekräftigung dessen dieneu, was über den Einfluſs der verschiedenen Umstände auf die Reduction im allgemeinen dieser Untersuchung vorausgeschickt wurde; aus diesen Versuchen ergiebt sich Folgendes:

1. Von den Metallen, welche das Silber reduciren, sind Zink und Kadmium die einzigen, die diese Wirkung ohne Ausnahme auf alle angegebenen Verbindungen ausüben.
2. Nach diesen folgt das Blei, welches mit wenigen Ausnahmen aus allen Verbindungen, besonders auch aus dem amoniakalischen die Reduktion bewirkt.
3. Von Quecksilber werden beinahe nur die beiden auflöslichen Silbersalze reducirt. Auf die amoniakalischen Auflösungen dagegen wirkt es kaum ein.
4. Kupfer reducirt ziemlich alle Salze, besonders die amoniakalischen Auflösungen.
5. Zinn ebenfalls ziemlich alle Salze, die Wirkung wird aber ganz aufgehoben durch den Zusatz von Amoniak. Das letztere ist auch

6. bei Antimon und Wismuth der Fall, die jedoch nur wenige Verbindungen reduciren, und endlich
7. reducirt Eisen bis auf das salpetersaure Salz alle übrigen, ist aber beim Zusatz von Amoniak ohne Wirkung, ausgenommen die amoniakalische Auflösung des Chlorsilbers, aus welcher es das Silber wieder herstellt.

Was nun dieses Verhalten des Eisens zur salpetersauren Auflösung betrifft, so ist es, auch von den übrigen besondern Umständen abgesehen, um nichts auffallender als das Verhalten der andern Metalle zu einzelnen Verbindungen, wie z. B. des Antimons und des Wismuths zu verdünnter schwefelsaurer Silberauflösung, und es wäre wohl an und für sich nichts Erhebliches gegen die Erklärung einzuwenden, nach welcher das salpetersaure Salz aus dem Grunde nicht vom Eisen — so wie das schwefelsaure nicht vom Antimon und Wismuth — reducirt werden kann, weil das Verwandtschaftsmoment dieser Metalle zum Sauerstoff, und zu der respectiven Säure kleiner ist, als das des Silbers. Denn der Schluſs, daſs, da das Kupfer das salpetersaure Silber, und das Eisen das salpetersaure Kupfer reducirt, so müsse ja das Eisen eine gröſsere Verwandtschaft, als das Silber besitzen, wäre nur dann richtig, wenn von der Verwandtschaft zu einem Stoffe etwa zum Sauerstoffe allein die Rede wäre, nicht aber, wie im Eingange erörtert worden, wenn die Wirkung das Produkt der Verwandtschaft zu zwei Körpern ist. So groſs nun auch die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff, im Gegensatze des Silbers, ist, so kann dennoch das Produkt dieser Verwandtschaft in die zur Salpetersäure beim Eisen weit geringer, als beim Silber sein, sobald nämlich die Verwandtschaft des Eisenoxyds zur Salpetersäure in einem gröſsern Verhältniſs geringer gegen die des Silberoxyds zu dieser Säure ist, als die des Silbers zum Sauerstoff von

der des Eisens übertroffen wird. Wie gering übrigens die Verwandtschaft des Eisenoxyds zur Salpetersäure ist, geht schon daraus hervor, dafs es aus der Auflösung in dieser Säure durch die meisten Metalloxyde, und so auch durch Silberoxyd niedergeschlagen wird. Aber so wenig Erhebliches sich auch, wie gesagt, gegen diese Erklärungsweise einwenden läfst, so braucht man sich nicht damit zu begnügen, sondern es kommen hier noch mehrere Umstände hinzu, welche mehr oder weniger auf dieses Verhalten des Eisens von Einflufs sein müssen. So der Mangel aller Verwandtschaft dieser beiden Metalle zu einander, dafs nicht einmal das Eisen mit Silber mechanisch überzogen werden kann, so ferner das Verhalten des Eisens zu koncentrirter Salpetersäure, von welcher in der letzten Abtheilung dieser Schrift die Rede sein wird, und endlich die eigenthümliche Verwandtschaft, welche zwischen den salpetersauren Auflösungen beider Metalle statt findet, wornach selbst bei der Gegenwart freier koncentrirter Säure keine Reduction erfolgt. Ist nun auf diese Weise das Nichtreduciren dieses Silbersalzes durch Eisen, wie ich glaube, genügend erklärt, so ist auch der Grund leicht einzusehen, warum unter den oben angegebenen Umständen, wenn nämlich die in bestimmtem Grade verdünnte Auflösung freie Säure hat, oder wenn das aus der Auflösung herausragende Eisen der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, warum, sag' ich hier, dennoch die Reduction erfolgt, weil nämlich das Eisen unter diesen Umständen oxydirt, d. h. in ein Oxydul (oder vielleicht in ein Suboxyd) übergeht, welches Oxydul in dem Moment der Bildung die Reduction hervorbringt. Nach einer vor längerer Zeit mitgetheilten Beobachtung fand ich, dafs durch den Zusatz von salpetersaurem Kupferoxyd die Reduction ebenfalls bewirkt wird, bei genauerer Prüfung aber besteht die Wirkung dieses

Salzes nur in einer Beschleunigung der Reduction, die auch ohne dasselbe unter den oben erwähnten begünstigenden Umständen erfolgt sein würde. Hingegen unter den Bedingungen, unter welchen an und für sich das Eisen die Reduction nicht bewirkt, d. h. wenn es von der neutralen Silberauflösung ganz bedeckt ist, oder in verschlossenen Gefäfsen, erfolgt sie auch nicht beim Zusatz dieses Salzes. Ueber die Beschleunigung der Reduction dieses Salzes gab ein Versuch folgendes Resultat.

Unter gleichen Umständen wurde ein Eisendrath in die Auflösung des salpetersauren Silbers, und ein anderer in dieselbe Auflösung gethan, der jedoch ein paar Tropfen neutrales salpetersaures Kupferoxyd zugemischt worden war. An dem letztern Drath war schon nach Verlauf von drei Stunden, da wo das Metall von der Luft und von der Flüssigkeit zugleich berührt wird, die Reduction des Silbers deutlich wahrzunehmen, was bei dem erstern kaum nach drei Tagen der Fall war.

8. Bei mehreren Metallen ist das ausgeschiedene Silber nicht rein, sondern eine innige Legirung mit dem reducirenden Metalle; dieses ist namentlich bei Zink, Blei und Antimon der Fall, wovon die Legirung mit dem letztern Metalle in sehr schönen breiten Blättern, also in einer ganz andern krystallinischen Gestalt als das Silber dargestellt wird. Bei einer blofs oberflächlichen Betrachtung scheint die Bildung dieser festen Legirungen weiter nichts Auffallendes zu haben, welches sie allerdings hat, wenn man die Umstände, unter welchen sie erfolgt, näher betrachtet. Es ist nämlich die Art und Weise nicht einzusehen, nach welcher das aus der Auflösung reducirte Silber von dem reducirenden Metalle, welches als fester Körper in Gestalt eines Stabes oder Blech's in die Auflösung gestellt wird,

eine bestimmte Menge aufzunehmen und mit sich zu verbinden vermag. (Ist jedoch das eine Metall flüssig, z. B. Quecksilber, so ist der Grund dieser Bildung leicht einzusehen, und zwar eben sowohl wenn das Quecksilber die Reduction bewirkt, als auch wenn es reducirt wird, gleichviel, das gebildete Amalgam werde krystallinisch dargestellt, wie beim Silber und Kadmium, oder, wie es gewöhnlich geschieht, ohne alle Neigung zur Krystallisation.) Die Erklärung über das Entstehen dieser festen Legirungen ist folgende: Nachdem ein Theil des aufgelösten Metalls reducirt und an der Stelle desselben das reducirende aufgelöst worden ist, wirkt das (reducirende) Metall ferner auf die Auflösung dergestalt ein, dafs es beide Metalle ausscheidet, die dann als die Legirung sich darstellen; daher erfolgen auch diese Verbindungen nur dann, wenn die Verwandtschaft der beiden Metalle sehr stark, die Legirung daher eine innige, chemische, ist. Die Zahl derselben ist demnach, im Vergleich mit der der reducirbaren und reducirenden Metallen, sehr gering. Nach dieser Erklärung ist auch der Grund einzusehen, warum im Anfange das aufgelöste Metall im reinen Zustande und erst später die Legirung gebildet werde, vorausgesetzt jedoch die Auflösung ist neutral, enthält sie hingegen freie Säure, so kann natürlich von Anfang an die Legirung ausgeschieden werden.

Von den nicht metallischen einfachen Stoffen erfolgt die Reduction durch Phosphor, durch Schwefel bei erhöhter Temperatur, wobei jedoch das Silber nicht isolirt, sondern in Verbindung mit Schwefel dargestellt wird, dann von Kohle bei erhöhter Temperatur, sehr schwach von Wasserstoff, und noch schwächer und sehr langsam von Stickstoff. Von den zusammengesetzten Körpern bewirken die Reduction nur schwefelige Säure, oxydulirte Eisen-

salz, und wie bekannt, so wie mehrere organische Körper, so vorzüglich ameisensaure Salze.

VIII.

Wiederherstellung des Tellurs.

Diese erfolgt aus der Auflösung des Oxyds in Säuren, ohne Unterschied derselben, und namentlich sowohl aus den salpetersauren, als aus den salzsauren und schwefelsauren Auflösungen durch Zink, Kadmium, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Kupfer und Quecksilber; aber nicht durch Uran, Antimon, Wismuth und Arsenik. Im allgemeinen wird das Metall als schwarzes Pulver, beim Blei allein in Dendriten abgeschieden. Bei keinem Metall erfolgt die Reduction vollständig, sondern nachdem mehr oder weniger von der Säure der Auflösung mit dem reducirenden Metalle sich verbunden hat, und ein Theil von dem aufgelösten Telluroxyd reducirt worden ist, fällt das übrige Oxyd entweder im Zustande eines neutralen oder basischen Salzes, oder auch in Verbindung mit dem gebildeten Oxyd des reducirenden Metalls, als tellursaures Salz, aus der Auflösung nieder. Das letztere findet im allgemeinen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, bei der Reduction der metallischen Säuren — zu welchen in Hinsicht dieses Verhaltens das Telluroxyd gehört — statt. Am vollkommensten erfolgt die Reduction durch Zink und Kadmium, und, was sobald bei keinem der vorhergehenden Metallen der Fall ist, auch durch Mangan. Beim Eisen fällt nach einiger Zeit Telluroxyd nieder, beim Blei und Quecksilber die Verbindung der Oxyde dieser Metalle mit Telluroxyd. Zinn schlägt nach der anfänglichen Reduction eine Verbindung beider Metalle, oder die des Zinnoxyds mit Tellursuboxyd oder Telluroxydul, in Gestalt eines dunklen faserigen Pulvers nieder, *wie* solches auch beim Vermischen der Telluraufló-

sung mit oxydulirten Zinnsalzen entsteht. (S. Poggendorffs Annal. Bd. 13. S. 260.) Ein ähnliches Product also, wie das Zinn und seine oxydulirten Salze mit den bereits abgehandelten Metallen hervorbringt. Kupfer wirkt ähnlich wie Blei und Quecksilber.

In Amoniak aufgelöst erfolgt die Reduction der Tellursalze nur von den Metallen, deren Oxyde in Amoniak auflöslich sind. Bei der Auflösung des Telluroxyds in Amoniak hingegen erfolgen auch von diesen Metallen kaum Spuren der Reduction, indem, sobald ein Theil der Oxyde dieser Metalle von Amoniak aufgelöst ist, das Telluroxyd unverändert niederfällt.

IX.

Wiederherstellung des Quecksilbers.

Diese erfolgt durch Zink, Kadmium, Eisen, Mangan, Zinn, Blei, Uran, Antimon, Wismuth, Nickel, Kobalt, Arsenik und Kupfer, jedoch so, dafs, wie dies bereits beim Silber angegeben ist, das eine Metall mehr dieses, das andere mehr ein anderes Salz reducirt. So wird

1. salpetersaures Quecksilberoxyd von den meisten dieser Metalle ziemlich schnell reducirt. Neben dem ausgeschiedenen Quecksilber fällt zugleich ein anderer Körper in Gestalt eines weifsen oder gelben Pulvers nieder, wodurch bei den meisten Metallen, indem sie von diesem Pulver mehr oder weniger innig überzogen werden, die Reduction nicht vollständig bewirkt wird. Dieses Pulver ist entweder ein aus dem Oxyd des reducirenden Metalls und der Salpetersäure gebildetes, und im Wasser schwer auflösliches oder unauflösliches Salz, wie dieses beim Wismuth der Fall ist, oder es ist das durch Entziehen eines Theils der Säure gebildetes basisches Quecksilbersalz, wie solches bei Einwirkung

von Zink, Kupfer u. s. w. der Fall ist, oder es findet beides zugleich statt, wie bei Antimon und Blei. Von diesem verschiedenen Nebenprodukt rührt es auch her, dafs das reducirte Quecksilber nicht vollkommen metallisch aussieht. Dieses ist nur beim Kupfer, Zink, Kadmium und Blei der Fall, welche Metalle daher auch vollkommen verquickt erscheinen. Bei diesen Metallen, so wie beim Wismuth, erfolgt auch die Reduction am schnellsten. Zinn zeigt ein eigenthümliches Verhalten: unmittelbar beim Hineinstellen in die Flüssigkeit steigen von demselben schwärzlich-braune Wölkchen in die Höhe, welche haarförmig erstarren, und, nachdem sie die Oberfläche der Flüssigkeit berühren, Metallglanz annehmen und in ein Metallhäutchen übergehen. Mangan scheidet nur ein basisches Salz ab, wenigstens ist vom metallischen Quecksilber nichts wahrzunehmen. Eisen und Nickel sind ohne alle Wirkung.

2. Salpetersaures Quecksilberoxydul verhält sich im allgemeinen zu den Metallen, wie das angegebene Salz, nur erfolgt die Reduction wie natürlich weit leichter und schneller, auch wird hier nur selten etwas anderes als das regulinische Quecksilber ausgefällt. Die einzig bemerkenswerthe Verschiedenheit zeigt das Zinn, welches sich hier zwar auch mit einem braunen Pulver überzieht, das jedoch nicht haarförmig erstarrt, so wie Antimon, welches sich anfangs mit einem gelbbraunen Pulver überzieht, das immer dunkler wird, und endlich nach einigen Tagen in Quecksilbertröpfchen übergeht, d. h. das Antimon bewirkt anfangs die Ausscheidung eines basischen Salzes, auf welches es dann reducirend einwirkt. Uran scheidet weit mehr metallisches Quecksilber

als beim erstern Salze aus; Eisen und Nickel sind auch hier ohne Wirkung.

3. Die Auflösung des Quecksilberchlorids (Sublimats).

Schneller und vollkommner als in den beiden vorhergehenden erfolgt die Reduction dieser Auflösung vom Arsenik, langsamer hingegen vom Wismuth, Kupfer und Blei. Eisen und Nickel reduciren schnell, während Antimon ohne alle Wirkung ist. Auch hier wird in den meisten Fällen neben metallischem Quecksilber entweder Quecksilberchlorür (Kalomel) oder die mit dem reducirenden Metall gebildete Chlorverbindung, oder beides zugleich präcipitirt. Die einzigen Metalle, bei denen dieses nicht statt findet, bei welchen daher das Quecksilber im reinen Zustande dargestellt wird, sind Eisen, Zink und Kadmium. Das Zink wird dabei vollkommen verquickt, während beim Kadmium das gebildete Amalgam in schönen krystallinischen Nadeln sich an diesem Metall anlegt. Das einzig krystallinische Amalgam, welches unter diesen Umständen gebildet wird.

Aus der Auflösung des Chlorids in Weingeist erfolgt die Reduction eben so schnell, wie aus der wässerigen Auflösung, durch Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Kadmium und Zinn. Bei den letztern beiden Metallen wird zugleich ein weifses schleimiges Pulver abgesondert, dieses ist vorzüglich beim Wismuth der Fall. Antimon, welches die wäss'rige Auflösung nicht reducirt, bewirkt natürlich auch hier keine Reduction, dieses ist aber auch beim Arsenik der Fall, welches jene Auflösung wiederherstellt.

Ein vergleichender Versuch über den Grad der Schnelligkeit, mit welcher die verschiedenen Metalle auf diese drei verschiedenen Salze einwirken, gab folgendes Resultat:

Nach 24 Stunden war nur beim Zink und Kadmium in allen drei Auflösungen alles Quecksilber vollständig reducirt, bei Kupfer war dieses bei 1 und 2 der Fall, in 3 hingegen war noch Quecksilber aufgelöst, bei Blei waren in 1 und 2 nur noch unbedeutende Spuren von Quecksilber, bei Wismuth nur 2, vollkommen reducirt, 1 zeigte eine geringe, 3 hingegen eine grofse Menge Quecksilber aufgelöst, bei Antimon waren nur in 1 noch starke Spuren, in 2 hingegen nicht, bei Arsenik war ebenfalls in 2 keine Spur von Quechsilber, in 1 hingegen noch viel, bei Eisen in 3 keine Spur von Quecksilber mehr aufgelöst, eben so bei Nickel.

Unter den nicht metallischen Stoffen wird das Quecksilber nur vom Phosphor reducirt.

X.

Wiederherstellung des Arseniks.

Diese erfolgt durch Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, Blei, Kobalt, Wismuth, Kupfer und Antimon.

1. Die wässrige Auflösung der arsenichten Säure wird nur durch Zink, Kadmium und Zinn nach längerer Zeit und nur zum Theil reducirt. Durch den Zusatz von Salzsäure wird die Reduction sehr befördert, und findet auch bei den übrigen Metallen, und unter diesen ziemlich schnell bei Blei und Kobalt statt. Am schwächsten wirkt Antimon und Wismuth, ja die geringe Menge Arsenik, welche anfangs durch diese Metalle ausgeschieden wird, löst sich nach einiger Zeit wieder auf. In keinem Falle ist die Reduction vollständig, vielmehr fällt der gröfste Theil der arsenichten Säure krystallinisch nieder, oder legt sich an dem reducirenden Metall an. Eisen bewirkt nicht die Reduction, aber indem es oxydirt wird, verbindet es sich mit dieser Säure zu arsenicht-saurem Eisenoxyd.

2. Die

2. Die Chlorverbindung

wirkt auf diese Metalle unmittelbar bei der Berührung dergestalt ein, dafs es sie mit metallischem Arsenik überzieht; damit ist aber auch die Wirkung beendigt, indem dieser obgleich nur sehr oberflächliche Ueberzug die fernere Einwirkung verhindert. Am meisten wird noch ferner die Reduction durch Zink und Kadmium fortgesetzt. Wismuth, Antimon und Kobalt zeigen die geringste Einwirkung.

Beim Zusatz von Wasser, wobei wie bekannt die Zersetzung dieses Salzes statt findet, ist die Wirkung der Metalle auf die in der Auflösung noch enthaltenen arsenichten Säuren so wie in 1, beim Zusatz von Salzsäure angegeben worden ist, auf das ausgeschiedene Oxyd hingegen wirken nur noch ferner reducirend ein, Zink und Kadmium.

Die weingeistige Auflösung dieses Chlorids zeigt gleiches Verhalten.

3. Die wässrige Auflösung der Arseniksäure.

Auf diese wirkt schnell Zink ein, es wird Wasserstoff entwickelt und Arsenik reducirt; dieses fällt theils als braunes Pulver nieder, theils überzieht es das Zink metallisch. Nach einiger Zeit hört diese Wirkung auf, und die Flüssigkeit koagulirt zu einer durchsichtigen Gallert, die Verbindung des auf Kosten eines Theils der Säure gebildeten Zinkoxyds mit der übrigen Arseniksäure. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Eisen, nur dafs hier das gebildete Salz, arseniksaures Eisenoxydul, nicht gallertartig, sondern als schleimiges Pulver sich darstellt. Geschieht dieser Versuch in einem verschlossenen Glase, dann legt sich das arseniksaure Eisenoxydul in feinen weifsen asbestartigen Fäden kugelförmig an einander gereiht an dem Eisenstabe an, und nach mehreren Wochen sieht man zwischen diesen weifsen Kugeln schwarze Nadeln von metallischem Arsenik (oder Arsenikeisen) dargestellt. Bei den übrigen Meta

findet ebenfalls nur im Anfange eine Reduction statt, am bedeutendsten ist sie noch von Kadmium, Kobalt und Zinn, am unbedeutendsten von Wismuth, Antimon, aber bei keinem wird später ein ähnliches gebildetes Salz wie bei Zink und Eisen abgesondert.

Das wesentliche Ergebnifs ist demnach, dafs die Reduction dieses Metalles aus keiner Auflösung, und selbst unter den günstigsten Umständen nicht vollständig bewirkt werden kann. Am leichtesten erfolgt die Reduction, und von allen Metallen aus der Arseniksäure, am schwierigsten und keineswegs von allen aus dem Chlorid.

Merkwürdig ist zugleich das Verhalten des Eisens, welches auf Kosten der arsenichten Säure in vollkommenes Oxyd, auf Kosten der Arseniksäure aber nur in Oxydul verwandelt wird, daher es mit jener arsenichtsaures Eisenoxyd und mit dieser arseniksaures Eisenoxydul bildet.

XI.

Wiederherstellung des Antimons.

Diese findet vom Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt, Zinn, Blei, Wismuth und Kupfer statt.

1. Aus dem Chlorid.

Aus dieser koncentrirten öligen Flüssigkeit erfolgt die Reduction durch alle Metalle, langsam und besonders schwach von Blei, Zinn und Kobalt. Mit Wasser verdünnt geht sie ungeachtet der Zersetzung, die das Salz dann erleidet, indem basisches Salz niederfällt, dennoch fort, vorzüglich aber dann, wenn zugleich durch den Zusatz von Salzsäure der Niederschlag wieder aufgelöst wird. Die vollständige Ausscheidung alles Antimons findet bei den meisten Metallen nur unter besonders günstigen Umständen statt, so z. B., wenn das Metall immer von neuem *mit einer* reinen Fläche in die Auflösung gesetzt

wird. Die weingeistige Auflösung zeigt dasselbe Verhalten. Eben so wirken die Metalle auf die gelbe Auflösung der antimonigen oder der Antimonsäure in Salzsäure oder auf das Superchlorür und auf das Superchlorid ein, daher überhaupt wenn sie mit irgend einem Oxyd des Antimons und Salzsäure in Berührung gesetzt werden. Vorzüglich schnell bewirkt das Kadmium aus allen Chlorverbindungen die Reduction, Wismuth und Kupfer hingegen wirken auf diese letztern Chlorverbindungen kaum ein.

2. Die Auflösung des Antimonoxyds in Weinsäure wird ziemlich schnell von Zink und Blei, langsam von Eisen und Kadmium, von keinem aber vollständig reducirt. Zinn und Kobalt wirken sehr schwach, eben so Kupfer, welches, sobald es mit reducirtem Antimon überzogen ist, keine fernere Wirkung mehr ausübt. Wismuth ist ohne alle Wirkung.

3. Das weinsaure Antimonoxydkali

wird noch weit langsamer reducirt, am schnellsten wirkt hier Kadmium, Eisen und Zink ein; so wie Kupfer und Wismuth, ist auch Kobalt und Zinn ohne Wirkung. Die vollständige Reduction findet hier um so weniger statt, als der gröfste Theil dieses aufgelösten Salzes an den reducirenden Metallen sich krystallinisch anlegt.

XII.

Wiederherstellung des Kupfers.

Diese findet nur von Zink, Eisen, Kadmium, Zinn, Blei und Kobalt statt; unter besonders günstigen Umständen erfolgt auch eine schwache Reduction von Wismuth. Hier finden besonders häufig Legirungen des reducirten Kupfers mit dem reducirenden Metalle statt, aufserdem werden auch Nebenprodukte ausgeschieden, daher selten das Kupfer mit seiner schönen Farbe und Metallglanz erscheint. Auch

hier ist die Wirkung nach der verschiedenen Natur des Auflösungsmittels verschieden, wie aus Folgendem hervorgeht:

1. Salpetersaures Kupferoxyd.

Dieses wird durch Zink, Blei, Kadmium und Zinn, und zwar nach dieser Folge in Hinsicht der Schnelligkeit vollkommen reducirt. Eisen wirkt auf die vollkommen neutrale Auflösung unmittelbar nicht ein, sondern erst nach längerer Zeit, und beim Zutritt der Luft, es überzieht sich dann mit Kupfer, aber auch dann geht die vollkommene Ausscheidung alles Kupfers sehr langsam von statten; dieses letztere ist freilich auch bei der gewöhnlichen nicht neutralen Auflösung der Fall, jedoch erfolgt dann das Ueberziehen mit Kupfer unmittelbar. Kobalt wirkt langsam ein, scheidet aber alles Kupfer vollkommen metallisch aus. Wismuth ist bei gewöhnlicher Wärme ohne Wirkung, aber mit der Auflösung gekocht bewirkt es eine schwache Reduction, was hingegen bei den andern, das Kupfer nicht reducirenden Metallen, wie Antimon, Arsenik etc., nicht der Fall ist.

Das reducirte Kupfer erscheint nur bei Kobalt, Blei und Eisen mit vollkommenem Glanz, und der eigenthümlichen Farbe, bei den übrigen Metallen wird eine Legirung gebildet, die sich daher mit brauner oder schwarzer Farbe darstellt. Beim Zinn fällt zugleich das gebildete Oxyd nieder. Noch verdient bemerkt zu werden, dafs die blaue Farbe der Kupferauflösung bei Einwirkung der weifsen Metalle, welche mit der Salpetersäure eine farbenlose Auflösung bilden, mit dem ausscheidenden Kupfer zugleich eine grüne Farbe annimmt, ausgenommen beim Zinn, bei welchem sie, so lange noch Kupfer aufgelöst ist, blau bleibt, nur natürlich immer blässer wird.

Die Auflösung im Weingeist zeigt dasselbe Verhalten, demnach erfolgt beim Eisen auch hier nur

dann keine Reduction, wenn die Auflösung vollkommen neutral ist.

2. Schwefelsaures Kupferoxyd.

Dieses verhält sich wenig verschieden von dem angegebenen Salze, nur wirkt das Eisen unmittelbar ein, und überzieht sich anfangs mit reinem Kupfer, welches später durch das niederfallende basische Eisensalz eine mehr bräunliche Farbe annimmt. Blei wirkt nur äufserst schwach ein, Kobalt hingegen sehr schnell, und stellt auch hier das Kupfer mit schönerer rosenrother Farbe dar; die übrigen Metalle bilden auch hier Legirungen. Aufserdem fällt beim Zinn schwefelsaures Zinnoxyd in Gestalt eines weifsen glänzenden Pulvers nieder; in verschlossenen Gefäfsen hingegen findet dieser Niederschlag nicht statt, weil dann schwefelsaures Zinnoxydul gebildet wird, welches mit einem Theile schwefelsaures Kupfer aufgelöst bleibt. Daher erfolgt auch hier niemals die Ausscheidung alles Kupfers, die in offenen Gefäfsen ziemlich schnell statt findet.

3. Aus dem Kupferchlorid erfolgt die Reduction sehr schnell von Eisen, Zinn, Zink, Kadmium, Kobalt, und sehr langsam von Blei, dieses ist jedoch nur der Fall, wenn die Auflösung möglichst neutral ist. Bei freier Säure hingegen wirkt auch Blei schnell ein, wobei jedoch weniger die Reduction als die Ausscheidung des basischen Kupfersalzes oder Kupferchlorürs erfolgt. Durch diese Neigung dieser Kupferauflösung in Chlorür überzugehen einerseits, und die Anziehung der verschiedenen aus einer Säure gebildeten Metallsalze andrerseits, kann man auch leicht getäuscht werden, und die Reduction durch solche Metalle wahrzunehmen glauben, die sie keineswegs zu bewirken im Stande sind, wie Arsenik, Antimon u. dgl., indem nämlich auch durch diese Metalle das basische Kupfersalz oder Kupferchlorür abgeschieden wird, eine Wirkung, die selbst das

Kupfer, Silber und Quecksilber ausübt; besonders schnell und vollständig wird auf diese Weise das Kupfersalz durch Wismuth zersetzt. Auch bei den angegebenen Metallen, bei welchen die Reduction stattfindet, erfolgt dennoch zuletzt mehr oder weniger die Ausscheidung dieses Salzes, namentlich bei Kadmium, Zinn, und selbst in geringerer Menge beim Eisen; soll demnach alles Kupfer reducirt werden, so mufs die Auflösung von Zeit zu Zeit mit Wasser verdünnt werden, indem dann durch diese Metalle auch das ausgeschiedene Salz reducirt wird. Die weingeistige Auflösung zeigt ein gleiches Verhalten.

4. Essigsaures Kupferoxyd.

Am schnellsten erfolgt hier die Reduction durch Blei und Kobalt, langsamer erfolgt die vollständige Ausscheidung durch Zink, Kadmium und Eisen; Zinn ist ohne alle Wirkung, sobald die Auflösung neutral ist, bei der Gegenwart freier Säure hingegen erfolgt die Reduction, obgleich sehr langsam und unvollständig. Eisen zeigt dasselbe Verhalten zur neutralen Auflösung, in verschlossenen Gefäfsen erfolgt daher nicht die geringste Reduction, in offenen hingegen erfolgt sie nach einiger Zeit und vollständig. Merkwürdig ist auch hier der Einflufs, den die äufsere Gestalt des Eisens auf die Reduction ausübt; ähnlich wie oben vom Antimon beim Osmium angegeben ist, erfolgt am frischen Bruch die Reduction weit schneller als an der glatten Fläche des Draths.

5. Aus der Auflösung des Kupferoxyds in Amoniak erfolgt die Reduction nur von Zink, Eisen und Kadmium; Zinn, Blei und Kobalt hingegen wirken nicht ein, obgleich die letztern beiden sehr angegriffen (oxydirt), und das letztere auch, wenn die Auflösung freies Amoniak hat, aufgelöst wird. Verschieden von dieser Auflösung verhält sich die der amoniakalischen Doppelsalze, welche aus den angeführten Salzen gebildet werden, oder, was dasselbe ist, di

Auflösung der angeführten Salze mit so viel Amoniak versetzt, dafs das anfangs ausgeschiedene Oxydhydrat wieder vollkommen aufgelöst ist. Das salpetersaure Salz wird nur von Zink und Kadmium reducirt, die übrigen Metalle bewirken keine Reduction, ob sie gleich mehr oder weniger eine Zersetzung hervorbringen; so namentlich scheidet Zinn ein grünlich weifses körniges Pulver ab, wahrscheinlich eine Verbindung des basischen Kupfersalzes mit Zinnoxyd. Aus der schwefelsauren Verbindung wird es von keinem Metall reducirt, weil mit der Verflüchtigung des Amoniaks, oder durch die Verbindung, die es mit dem Oxyd des reducirenden Metalls bildet, der gröfste Theil des Kupfersalzes niederfällt, am meisten wird noch die Reduction durch Zink bewirkt, bei Kadmium hingegen ist sie unbedeutend, und noch geringer beim Blei; Zinn und Eisen sind ohne Wirkung; doch gehen vom Eisen lange haarförmige ganz dunkelgrüne Krystalle aus, durch die man leicht verführt werden kann, eine Reduction anzunehmen. Dieser haarförmige Körper ist jedoch nichts anderes, als ein Doppelsalz, welches das Eisen unter diesen Umständen bildet. Dasselbe Product wird auch bei Einwirkung des Eisens auf Kupferoxydamoniak neben der Reduction, die da statt findet, gebildet. Die salzsaure Verbindung hingegen wird wieder sowohl von Zink als von Kadmium vollständig reducirt, von Eisen nur zum Theil, eine noch geringere Menge von Blei; Zinn und Kobalt sind ohne Wirkung. Die essigsaure Verbindung endlich wird nur von Zink, aber nur gröfstentheils reducirt, indem auch hier ein Theil von Salz niederfällt, in geringer Menge bewirkt auch Kadmium die Reduction; die andern Metalle sind ohne Wirkung. Es versteht sich von selbst, dafs, wo die Reduction blofs aus dem Grunde nicht vollständig ist, weil mehr oder weniger von dem Kupfersalze niederfällt, sie durch

den Zusatz des Auflösungsmittels, Wasser oder Amoniak, vollständig bewirkt werden kann. Das Resultat ist demnach folgendes:

Zink ist das einzige Metall, welches beinahe alle Verbindungen des Kupferoxyds sowohl mit Säuren als mit Amoniak, als auch mit beiden zugleich vollkommen reducirt. Diesem folgt dann das Kadmium, welches aufser den angegebenen einfachen Salzen auch die Doppelsalze der Salpetersäure und des Chlors reducirt, nicht aber die übrigen Auflösungen. Eisen reducirt die einfachen Salze und zum Theil auch noch das Kupferoxydamoniak, so wie das Doppelchloridsalz; Kobalt nur die einfachen Salze, Zinn ebenfalls nur diese Salze; Blei reducirt nur vollständig das einfach-salpetersaure Salz, und das schwefelsaure zum Theil; Wismuth nur in geringer Menge das salpetersaure, wenn es damit gekocht wird.

Von den nicht metallischen Stoffen ist Phosphor der einzige, welcher das Kupfer reducirt.

XIII.

Wiederherstellung des Wismuths.

Diese erfolgt sowohl aus der salpetersauren als aus der salzsauren Auflösung durch Zink, Kadmium, Zinn, Eisen und Blei; dabei findet, nachdem die freie Säure durch die reducirenden Metalle gesättiget worden ist, die Ausscheidung des neutralen oder basischen Wismuthsalzes statt, welches jedoch, obgleich langsamer, ebenfalls reducirt wird. Die vollständige Reduction wird daher natürlich sehr beschleunigt, wenn immer von Zeit zu Zeit zur Auflösung des ausgeschiedenen Salzes etwas freie Säure zugesetzt wird. Das reducirte Wismuth stellt sich immer als ein graues oder schwarzes dendritisches Pulver dar, ausgenommen beim Eisen, bei welchem das zuerst Ausgeschiedene Metallglanz zeigt. Beim Kupfer kann man leicht getäuscht werden, und eine Reduction

wahrzunehmen glauben, weil dieses Metall von der freien Säure aufgelöst ebenfalls die Ausscheidung des neutralen oder basischen Wismuthsalzes bewirkt, welches sich am Kupfer als ein grau-weifser Körper anlegt.

XIV.

Wiederherstellung des Blei's.

1. aus der salpetersauren Auflösung.

Diese erfolgt sehr leicht und schnell durch Zink und Kadmium. Eisen wirkt bei der gewöhnlichen Anwendungsart nicht ein, hingegen wenn dieses Metall in ein Gefäfs mit blofsem Wasser gestellt wird, in welches zugleich eine Röhre gesetzt wird, deren untere Öffnung mit Blase verbunden, und die mit der Bleiauflösung gefüllt worden ist, welche demnach durch die Blase ganz allmählig und in geringer Menge zu dem äufsern Wasser strömt, dann erfolgt die Reduction eben so gut wie durch die angegebenen beiden Metalle, jedoch niemals vollständig, sondern nur so lange als die ausströmende Bleiauflösung, mit dem äufsern Wasser vermischt, einen bestimmten Grad der Sättigung nicht übersteigt. Zinn wirkt dergestalt ein, dafs es sich mit reducirtem Blei überzieht; aber damit hört die fernere Reduction auf, obgleich die vollständige Zersetzung des Salzes erfolgt, indem gebildetes Zinnoxyd und basisches Bleisalz ausgeschieden wird, was jedoch erst nach langer Zeit, und bei immerwährendem Ersetzen des verdunstenden Wassers der Fall ist. So wie dieses Salz, so verhält sich auch die gelbe Auflösung des Stickoxyds zu Zink und Kadmium; Zinn und Eisen hingegen sind ohne Wirkung.

2. Essigsaures Bleioxyd.

Auch dieses Salz wird durch Zink und Kadmium schnell und vollständig reducirt. Eisen wirkt unmittelbar nicht ein, nach längerere Zeit jedoch und

bei Mitwirkung der Luft erfolgt die Reduction, welche dadurch beschleunigt werden kann, wenn der Versuch wie beim salpetersauren Salze angegeben ist, angestellt wird. Zinn wirkt auf die gewöhnliche neutrale Auflösung nicht ein: bei viel freier Säure überzieht es sich ebenfalls schwach mit Blei, wornach alle fernere Wirkung aufhört.

Aus der weingeistigen Auflösung sowohl des salpetersauren als des essigsauren Salzes erfolgt nicht die geringste Reduction, vorausgesetzt, dafs sowohl das Salz als der Weingeist vollkommen wasserfrei sind, selbst nicht durch Kadmium oder Zink.

3. Das Chlorsalz

wird, mit Wasser übergossen, durch Zink und Kadmium wenig langsamer als die angegebenen auflöslichen Salze, aber vollständig reducirt. Eben so bewirkt Eisen, obgleich langsam, die Reduction, Zinn hingegen ist auf diese neutrale Verbindung ohne Wirkung, beim Zusatz von Salzsäure hingegen erfolgt nach längerer Zeit eine schwache Reduction.

Da nun die Salzsäure die Eigenschaft hat, aus jedem unauflöslichen Bleisalz, wie selbst aus dem schwefelsauren, Chlorblei zu bilden, welches dann so leicht durch Zink und Kadmium reducirt wird, so kann man das Blei auf diese Art aus jedem Salze regulinisch darstellen, vorausgesetzt, dafs man von Zeit zu Zeit, und bis alles Salz reducirt ist, Salzsäure zusetzt, ein Verfahren, welches in analytischer Hinsicht in manchen Fällen von Nutzen sein dürfte.

4. Aus der Auflösung des Bleioxyds in Kali

erfolgt ebenfalls sowohl durch Zink und Kadmium, als auch durch Zinn die Reduction, und zwar vollständig. Eisen ist ohne Wirkung.

Das dargestellte Blei wird immer krystallinisch erhalten und zwar nachdem die Auflösung koncentrirt oder verdünnt ist, entweder in feinen glanzlosen

und beinahe durchsichtigen Dendriten, oder in schönen breiten metallisch-glänzenden Blättern; beim Eisen ist das letztere immer der Fall. Beim Zinn legt sich, wie angegeben, das Blei nur als ein dünner Ueberzug an, ausgenommen bei der Kali-Auflösung, bei welcher es in Dendriten sich darstellt.

Das angegebene eigenthümliche Verhalten des Eisens zum salpetersauren Salze zeigt besonders den höchst bedeutenden Unterschied zwischen der koncentrirten und verdünnten Auflösung in Hinsicht der Reduction an, welche bei diesem Metalle nur in verdünntem Zustande bewirkt wird. Daher erfolgt unter den angegebenen Umständen die Reduction nur so lange, als bei dem Vermischen der beiden Flüssigkeiten, vermittelst der Blase, die das Eisen umgebende Bleiauflösung noch in bestimmtem Grade verdünnt ist; zugleich wird freilich die Reduction dadurch begünstigt, dafs das Eisen wenigstens anfangs nur immer auf ein Minimum des zuströmenden Bleisalzes einzuwirken braucht, daher auch die Reduction dann nicht statt findet, wenn das Eisen unmittelbar in eine beliebig verdünnte Auflösung des Bleisalzes gesetzt wird.

XV.

Wiederherstellung des Zinns.

1. Aus der Auflösung des Chlorür

erfolgt die Reduction schnell und vollständig durch Zink und Kadmium. Eisen, unmittelbar in die Zinnauflösung gestellt, ist ohne Wirkung; hingegen unter den beim Blei angegebenen Umständen, nach welchen die Zinnauflösung durch die Blase zu dem das Eisen umgebenden Wasser strömt, erfolgt ebenfalls Reduction. Blei zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Zinn zum essigsauren Blei; es reducirt nämlich anfangs eine geringe Menge Zinn, welches

sich sogar in schönen kleinen Nadeln am Blei anlegt; aber damit hat alle Wirkung aufgehört, und selbst diese findet hier nur bei freier Säure, hingegen nicht in der neutralen Auflösung des krystallisirten Salzes in Wasser statt.

2. Das Chlorid

wird im vollkommenen wasserfreien Zustande durch kein Metall reducirt, hingegen, mit Wasser verdünnt, eben so wie das Chlorür.

Beide Salze, in Weingeist aufgelöst, werden nicht reducirt.

3. Essigsaures Zinnoxydul.

Aus der Auflösung dieses Salzes erfolgt ungeachtet der freien Essigsäure keine Reduction, selbst nicht durch Zink. Nur unmittelbar scheint ein schwacher Ueberzug von Zinn bei Zink und Blei gebildet zu werden, der jedoch später wieder aufgelöst wird.

4. Aus den Auflösungen des Zinnoxyds in Koli erfolgt die vollständige Reduction durch Zink und Kadmium, weniger vollständig durch Blei.

XVI.

Reduction des Nickels.

Diese erfolgt aus der salzsauren Auflösung einzig und allein durch Eisen, nach langer Einwirkung und in geringer Menge; die übrigen Metalle hingegen, und unter diesen selbst Zink, zeigen keine andere Wirkung, als dafs sie sich mit einem dunkelbraunen Oxyd (Suboxyd) von Nickel belegen, und ein basisches Salz in Gestalt von grünen Flocken abscheiden. Diese Desoxydation findet bei Zink, Kadmium, Zinn, Blei und Kobalt statt. Auf die salpetersaure Auflösung zeigen diese Metalle dieselbe Wirkung, nur dafs bei einzelnen, statt des basischen, das neutrale Salz krystallinisch sich abscheidet.

XVII.

Wiederherstellung des Eisens.

Diese erfolgt nur durch Zink und Kadmium, wenn sie in verschlossenen Gefäfsen auf Eisensalze, besonders oxydulirte, lange Zeit hindurch einwirken.

XVIII.

Wiederherstellung des Kadmiums.

Diese erfolgt einzig und allein durch Zink aus allen auflöslichen Kadmiumsalzen.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind folgende:

Die Metalle, d. h. die schweren Erzmetalle, von denen allein hier die Rede ist, bilden in Hinsicht der Reduction vier Reihen, nämlich reducirbare und reducirende, nicht reducirbare und nicht reducirende.

1. Die reducirbaren, nach der abnehmenden Anzahl der sie reducirenden Metalle geordnet, bilden die Reihe, in welcher sie in dem Vorhergehenden aufgestellt worden sind, welche Reihe keineswegs so regelmäfsig ist, dafs das folgende Metall immer von einem Metall weniger, als das vorhergehende, reducirt werde, sondern es finden Gruppen von Metallen statt, welche von einer gleichen Anzahl Metalle reducirt werden, wie z. B. aufser Osmium alle übrigen vier Platinmetalle etc. Noch weniger ist die Reihe dergestalt geordnet, dafs immer das nachfolgende Metall das vorhergehende zu reduciren im Stande ist. Würden diese Metalle nach der Leichtigkeit und Vollständigkeit der Reduction geordnet, so würden sie folgende Reihe bilden:

Gold, Silber, Osmium, Palladium, Iridium, Platin, Rhodium, Quecksilber, Tellur, Kupfer, Antimon, Wismuth, Arsenik, Blei, Zinn, Nickel, Kadmium und Eisen, indem das Silber weit leichter und vollständiger, als die Platinmetalle, das Quecksilber als das Tellur, das Kupfer als Antimon, Wismuth und Arsenik u. s. w. reducirt wird.

2. Die reducirenden, von welchen der gröfste Theil zugleich zur ersten Reihe gehört, nach der abnehmenden Anzahl der von ihnen reducirten Metallen geordnet, bilden sie folgende Reihe, bei welcher die eingeschlossene Zahl die durch sie reducirten Metalle anzeigt.

1. Zink (17) 2. Kadmium (16) 3. Eisen (16) 4. Zinn (14) 5. Blei (14). (Beide Metalle neh-

men dieselbe Stelle ein, indem sie wechselseitig sich selbst, und eine gleiche Anzahl andere Metalle reduciren.) 6. Kobalt (12) 7. Wismuth (11) 8. Kupfer (11) 9. Mangan (9) 10. Arsenik (9) 11. Antimon (9) 12. Nickel (9) 13. Uran (8) 14. Quecksilber (8) 15. Tellur (7) 16. Silber (5) 17. Palladium (3).

3. Zu den nicht reducirbaren gehören aufser Arsenik alle übrigen Metalle, welche Säuren bilden, demnach 1. Titan, 2. Chrom, 3. Wolfram, 4. Molybdän, 5. Tantal, und höchst wahrscheinlich auch 6. Cerium. Aufser diesen auch noch 7. Uran, 8. Kobalt, 9. Mangan und 10. Zink.

4. Die nicht reducirenden Metalle zeigen dasselbe Verhältnifs zu den nicht reducirbaren, wie die reducirenden zu den reducirbaren. Sie sind nämlich ebenfalls gröfstentheils dieselben, namentlich sind es alle die Metalle, welche Säuren bilden, Arsenik ausgenommen, dann Gold, Platin, Osmium, Iridium und Rhodium. Wenn ein Grund über das Verhalten der Metalle, welche Säuren bilden, angegeben werden soll, so dürfte er, aufser in den aufgestellten Verhältnissen der Verwandtschaft, auch noch in der vorzüglichen Härte und sehr starken Cohäsion dieser Metalle zu finden sein, wodurch auch diese Metalle gröfstentheils der Einwirkung der Säuren widerstehen. Eben diesen Grund könnte man wohl auch beim Kobalt und Nickel annehmen, indem das erstere gar nicht, und das zweite nur unter besondern Umständen von einem einzigen Metalle reducirt wird; dafs sie hingegen mehrere Metalle reduciren, entspricht ganz ihrem Verhalten zu den Säuren, von welchen sie so leicht aufgelöst werden; dafs aber Mangan und Zink nicht reducirbar, und Gold, Platin u. s. w. nicht reducirend sind, bedarf keiner besondern Erklärung.

In folgender Tabelle sind die reducirbaren Metalle und die sie reducirenden zu einer leichten

Uebersicht dargestellt. In der obersten horizontalen Linie sind die reducirbaren, und in der senkrechten die reducirenden in der angegebenen Ordnung aufgestellt, und wo die Linien zusammenstoſsen zeigt das positive oder negative Zeichen an, ob eine Reduction statt findet oder nicht. Die Zahlen in der untersten horizontalen Linie geben an, von wie vielen Metallen das eine obenstehende reducirt wird, und die Zahlen in der letzten senkrechten, wie viele Metalle von den gegenüberstehenden Metallen reducirt werden.

Von nicht metallischen Körpern werden nur Gold, Silber, Osmium, Platin, Palladium, Tellur, Quecksilber und Kupfer reducirt.

Von den einfachen nicht metallischen Stoffen reducirt am meisten Phosphor.

Teducirt werden.

	1 Gold.	14 Blei.	15 Zinn.	16 Nikel. *)	17 Eisen.	18 Kadmium.	
1 Zink.	+	+	+	−	+	+	17
2 Kadmium.	+	+	+	−	+	−	16
3 Eisen.	+	+	+	+ (?)	−	−	16
4 Zinn.	+	+	−	−	−	−	14
5 P…			+	−	−	−	14

III.

III.

Die chemische Verwandtschaft

und

die galvanische Elektricität

in ihrem wechselseitigen Einfluss betrachtet.

Der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin am 5ten May 1829 eingesandt und in einer Classensitzung vorgelesen.

Einleitung.

Seit dem Jahre 1811 habe ich die chemische Wirkung der galvanischen Elektricität zum Gegenstand einer sorgfältigen Untersuchung gewählt. Die nächste Veranlassung dazu gab der zu jener Zeit erschienene Aufsatz von Grindel, über die Blutbereitung. Ich entschlofs mich zur nähern Prüfung dieser vermeintlichen Entdeckung, nicht allein weil ich voraussah, dafs sie auf einer Täuschung, durch den positiven Golddrath bewirkt, beruhe, sondern auch der vielen Unrichtigkeiten wegen, welche in diesem Aufsatz über die Wirkung des negativen und positiven Pols vorkommen. Einer ähnlichen Prüfung unterwarf ich im Jahre 1814 verschiedene Erscheinungen, die als galvanische Wirkungen betrachtet worden sind, welche ich dem Gebiete des chemischen Prozesses vindicirte. Dieser Untersuchung ist die Ehre zu Theil geworden, unter dem Titel „Kritische Untersuchungen einiger Erscheinungen etc.“ in den Verhandlungen der Academie der Wissenschaften vom Jahre 1815 Bd. 21. aufgenommen zu werden*). Zu diesen Erscheinungen gehört auch die Reduction der Metalle aus ihren Auflösungen durch andere Metalle, welche von Sylvester und von Grotthufs als galvanische Wirkungen bezeichnet worden sind. Wenn

*) Sie ist als die erste Abhandlung dieser Schrift hier abgedruckt.

ich mich in dieser Abhandlung darauf beschränkt habe, bestimmte Erscheinungen, die entweder ganz willkührlich, oder durch zufällige Nebenumstände veranlafst, zu den galvanischen gezählt wurden, wieder in das Gebiet des chemischen Prozesses zu versetzen, so suchte ich später zugleich auszumitteln, welchen Antheil die chemische Verwandtschaft auf die Wirkungen hat, die unbezweifelt zu den galvanischen gehören, wie dieses in dem vierten Abschnitte der erwähnten Abhandlung bereits angedeutet worden ist. Zu diesem Behufe mufste zunächst jede Erscheinung, die durch die chemische Verwandtschaft allein hervorgebracht wird, und mehr oder weniger in Beziehung mit der galvanischen Wirkung steht, sorgfältig erforscht werden, daher namentlich die umständliche Untersuchung über die Wiederherstellung der Metalle aus ihren verschiedenen Auflösungen durch Metalle, wie solche in Gilbert's und Poggendorff's Annalen bekannt gemacht worden ist*). Aber ich sah bald ein, dafs diese Untersuchung noch weiter zurückgeführt werden mufs, nämlich auf das Verhalten der Metalle zu wirksamen Flüssigkeiten überhaupt, namentlich auf das zu den Säuren, wovon ich bis jetzt nur Einzelnes in den Sitzungen der physikalischen Section der schlesischen Gesellschaft mitgetheilt, nichts aber öffentlich bekannt gemacht habe — eine sehr kurze Notiz in dem Bülletin dieser Gesellschaft vom Jahre 1822 ausgenommen. — Bei dieser Gelegenheit war es vorzüglich jenes überraschende Phänomen, welches Wollaston zuerst bekannt gemacht hat, was meine Aufmerksamkeit auf sich zog, nach welchem nämlich die Luftentwicklung, welche bei Einwirkung einer wäss'rigen Säure, wie Salzsäure, auf ein leicht oxydirbares Metall, wie

*) Systematisch geordnet und möglichst vollständig ist diese Untersuchung in der 2ten Abhandlung mitgetheilt.

Zink, statt findet, ungemein vermehrt wird, wenn dieses Metall unter der Säure Gold oder Platin etc. berührt, indem dann weit mehr wie vom Zink allein zugleich vom Golde Luft entwickelt wird. Diesen Versuch, welcher vorzüglich als Beweis der chemischen Wirkung der galvanischen Elektricität betrachtet wird, indem man annimmt, dafs die Wasserstoffentwicklung, welche das Zink in der Salzsäure für sich bewirkt, beim Berühren mit Platin bedeutend vermehrt wird, weil dann eine zweite gröfsere Menge Wasser durch die galvanische Kette dergestalt zersetzt wird, dafs der Sauerstoff mit dem Zink sich verbindet, und der Wasserstoff am Golde oder Platin frei wird, diesen Versuch wollte ich längst einer nähern Prüfung unterwerfen, indem ich an der Richtigkeit der aufgestellten, besonders von Ritter entwickelten Theorie zweifelte, aber wie dieses gewöhnlich zu geschehen pflegt, wurde es von einer Zeit zur andern verschoben, hingegen die Untersuchung über die Wiederherstellung der Metalle, sowohl durch die galvanische Kette, als auch durch die Säule fortgesetzt, durch welche ich bereits im Jahre 1827 zu dem Resultate gelangte, dafs eine sehr wirksame Säule, welche Kalium darstellt, weder Wolfram, Molybdän, noch Titan oder Chrom u. s. w., kurz kein Metall, welches durch Wasserstoff nicht reducirt werden kann, aus dem oxydirten Zustande zu reduciren im Stande ist.

Bei meiner Anwesenheit in Berlin im September 1828 entschlofs ich mich endlich zur nähern Prüfung dieses Versuches, und da erhielt ich zum Resultat, dafs ganz entgegengesetzt der aufgestellten Theorie, sowohl vom Zink allein, als von dem, das Platin unter der Säure berührenden, bei einer gleichen Menge Säure, genau nur dieselbe Menge Wasserstoff entwickelt und dieselbe Menge von Zink auf-

gelöst wird *). Die frühern Ergebnisse, sowohl über den Erfolg als Nichterfolg der Reduction, verbunden mit diesem über das Verhalten einer so wirksamen Kette, wie Zinkplatin zur Salzsäure, erweckte in mir die Ansicht, dafs die Metallreduction, in wiefern sie durch galvanische Elektricität am — Pol bewirkt

*) Ich habe diese Versuche während der Abwesenheit meiner Freunde Mitscherlich und Rose, dem sehr gütigen Anerbieten des Herrn Geheimen O. R. Raths Beuth gemäfs, in dem Laboratorio des Königl. Gewerbe-Instituts angestellt, und mich dabei, so wie des Gebrauchs der vorzüglichen Apparate, so besonders der überaus freundlichen Unterstützung des ausgezeichneten Lehrers dieser Anstalt, des Herrn Prof. Dr. Schubarth, zu erfreuen gehabt. Als ich vor Anstellung dieses Versuches einem oder dem andern Naturforscher meinen Vorsatz mittheilte, wurde mir die entwickelte Ansicht entgegengesetzt, und mir sogar die Anstellung dieses Versuches, als ganz vergeblich, abgerathen. Als ich aber das Ergebnifs des angestellten Versuches einigen andern Freunden mittheilte, mufste ich wieder das Entgegengesetzte hören, dafs nämlich bei Anwendung der Kette keine gröfsere Zersetzung des Wassers, als durch das positive Metall allein, erwartet werden konnte, und dafs die gröfsere Intensität der Luftentwicklung sich nur auf die gröfsere Schnelligkeit der Oxydation und das Auflösen dieses Oxyd's in der Säure beziehe. Um dieser letztern willen führe ich hier folgende Stelle von Ritter, als dem genauesten und gründlichsten Bearbeiter dieses Gegenstandes an, woraus am deutlichsten hervorgeht, wie wenig das von mir erhaltene Ergebnifs der bisherigen Ansicht entspricht. Die Stelle lautet. (S. Ritters Elektr. Sys. S. 6. Amerk. 1) „In allen diesen Versuchen zeigte der Zink, nach der Berührung mit dem andern, blofs Hydrogen gebenden Metall, merklich keine stärkere, auch keine schwächere Gasentbindung, als zuvor, wohl aber nimmt seine Auflösung in der Säure zu, und ein Stück Zink, mit Gold unter Säure in Berührung, ist weit eher aufgelöfst, als für sich ohne die Berührung. Offenbar rührt dieses Mehr der Auflösung von der Oxydation, der Oxygenbildung her, die am Zink zu Folge der geschlossenen Kette statt hat, und der Antheil Hydrogen, der am Gold u. s. w. erscheint, ist derjenige, der jenem Oxygen, was Folge der Kette ist, entspricht, und wie es scheint nicht mehr noch weniger. Das was auch ohne Kette zu dem Oxygen gehört, welches den Zink oxydirt, bleibt am Zink."

wird, nicht Folge des elektrischen Zustandes, sondern des an dem — Pol frei werdenden Wasserstoffs sei, wie ich solches in der Versammlung der Naturforscher am 23. September in einem kleinen Vortrage mitgetheilt habe *), in welchem ich zugleich

*) Dieser Vortrag war wörtlich folgender: „Den wenigen Bemerkungen, welche ich über die chemischen Wirkungen der galvanischen Elektricität einer ehrwürdigen Versammlung mittheilen will, glaube ich nur das Eine vorausschicken zu müssen, dafs bei diesem Gegenstand die entgegengesetzte Ansicht, welche über die Natur der chemischen Verwandtschaft, und der elektrischen Beziehung herrscht, und ob sie namentlich zwei verschiedene von einander abhängige, sich gegenseitig bedingende Kräfte, oder ein und dieselbe seien, ganz unberücksichtigt bleiben mufs, indem wir, auch bei der Annahme ihrer Identität, sie dennoch sorgfältig unterscheiden, und die meisten chemischen Wirkungen als Produkte der chemischen Verwandtschaft, einige wenige hingegen, wie die Metallreduction als die der galvanischen Electricität bezeichnen. Der Zweck meiner seit dem Jahre 1812 unternommenen Untersuchung über bestimmte galvanisch-chemische Erscheinungen ging zunächst dahin, darzuthun, dafs zur Erklärung derselben die chemische Verwandtschaft eben so ausreichend ist, als zur Erklärung jeder anderen chemischen Wirkung, und dafs wir demnach nicht nöthig haben, zu einer neuen Ursache unsre Zuflucht zu nehmen, und so glaube ich durch meine Versuche dargethan zu haben, dafs die Wiederherstellung der Metalle aus ihrer Auflösung durch andere Metalle eine blofse Folge der chemischen Verwandtschaft sei, ohne dafs zur Erklärung derselben der Galvanismus in Anspruch genommen werden darf, ja der sogar in den meisten Fällen gar nicht in Anspruch genommen werden kann. Ich habe dies Ergebnifs im Jahre 1814 in einem Aufsatz, welchem die Ehre zu Theil wurde, in die Denkschriften der hiesigen Akad. d. Wiss. aufgenommen zu werden, mit mehreren verwandten Gegenständen öffentlich bekannt gemacht, und die Umstände, welche auf diese chemische Verwandtschaft Einfluſs haben, in einer vor wenigen Monaten erschienenen kleinen Schrift „Ueber die Natur der Metallreduction“ näher beleuchtet. Es war natürlich, dafs ich nach diesem Resultat zur Prüfung des chemischen Prozesses überging, in sofern er durch die galvanische Elektricität hervorgebracht wird, und zwar zunächst wieder rücksichtlich der Metallreduction. Aus dieser Untersuchung ging

die Art und Weise, wie die Richtigkeit dieser Ansicht geprüft werden mufs, aufgestellt habe. Mit

---

hervor, dafs auch bei der einfachen Kette, und zwar selbst bei der am stärksten wirkenden aus zwei heterogenen Metallen und einer Metallauflösung gebildeten, der Erfolg wesentlich nur von der chemischen Verwandtschaft des reducirenden, oder des positiven Metalls abhängt, indem die Reduction nur dann erfolgt, wenn das positive Metall von der Beschaffenheit ist, dafs es das aufgelöste an und für sich wieder herstellt, hingegen ausbleibt, wenn es diese Eigenschaft nicht hat, so schwach auch in dem erstern und so stark in dem zweiten Falle die elektrische Spannung, so wie überhaupt die elektrischen Wirkungen der gebildeten Kette sein mögen. Auch dieses Ergebnifs habe ich bereits in jenem angeführten Aufsatze dargestellt, und in neuerer Zeit durch viele Versuche bestätigt gefunden. Ich erwähne dies deshalb, weil die Verhandlungen der Akademie wenig verbreitet sind, und die Auszüge, welche von dieser Abhandlung erschienen, zu mancherlei Mifsverständnissen Veranlassung gegeben haben. Die Versuche selbst über die galvanische Kette habe ich noch nicht bekannt gemacht. Es ist meine Absicht, sie den Untersuchungen über Metallreduction in Poggendroffs Annalen folgen zu lassen, welche noch durch eine Reihe seltener Metalle, die mir bisher fehlten, die ich aber während meines hiesigen Aufenthalts zu erlangen hoffen darf, ihrer Ergänzung entgegen sehen. Nach diesem Ergebnifs über die Wirkung der einfachen Kette, suchte ich nun zu erforschen, ob nicht selbst bei der Reduction durch die galvanische Säule die chemische Verwandtschaft, wenn auch nicht unmittelbar wie bei der Kette, doch mittelbar den Erfolg bedingt, und aus den erhaltenen Resultaten geht diefs allerdings hervor. Durch die galvanische Säule nämlich, wie sie gewöhnlich konstruirt wird, werden im Allgemeinen, wie bekannt, alle Metallsalze in der Art zersetzt, dafs am negativen Pol das Metall regulinisch dargestellt wird, mit Ausnahme jedoch der Oxyde, und Säuren von Chrom, Wolfram, Mangan, Molybdän, Titan und Tantal, die keine Reduction, sondern eine blofse theilweise Desoxydation erleiden: dieses aber sind grade solche Metalloxyde, die auch nach der bekannten Methode durch Wasserstoff nicht reducirt werden können. Es ist daher mehr als wahrscheinlich, dafs bei der galvanischen Säule nicht der negativ-elektrische Zustand des Polardrahtes, sondern der Wasserstoff als die Ursache der Reduction anzusehen sei. Hierbei

der folgenden Darstellung hoffe ich, sowohl meine Verpflichtung zu einer solchen Prüfung erfüllt, als

---

mufs ich ausdrücklich dem Vorwurfe begegnen, als wollte ich mit dieser Distinction einen blofsen Wortstreit erheben. Der gemachte Unterschied ist vielmehr wesentlich und in der Sache gegründet, und seine Prüfung wird vornehmlich darauf beruhen, darzuthun:

1. dafs nur solche galvanische Säulen, welche eine Wasserzersetzung bewirken, ein Metall aus seinen Auflösungen zu reduciren vermögen.

2. dafs keine Reduction erfolge, wenn nicht das Metallsalz auch der Säule Wasser zur Zersetzung darbietet; dafs aber, gegen die gewöhnliche Annahme, Säulen konstruirt werden können, die jede andere galvanisch-elektrische Thätigkeit zeigen, ohne doch eine Wasserzersetzung zu Stande zu bringen, glaube ich nach Wahrnehmung mehrerer Erscheinungen der galvanischen Kette annehmen zu dürfen. Wie natürlich hängen sie vorzüglich von der Wahl des positiven Metall's ab, wozu sich, um nicht theure und seltene anzuführen, Wismuth oder Antimon vorzüglich eignen dürften.

Bevor ich nun diesen Gegenstand verlasse, sei es mir erlaubt, noch auf das eigenthümliche Verhalten der Mangansalze bei Einwirkung der galvanischen Säule aufmerksam zu machen. Wie bekannt, geht der freiwerdende Sauerstoff am positiven Pol, vorausgesetzt, dafs der Leitungsdrath nicht oxydirbar ist, entweder in Luftgestalt davon, oder er verbindet sich mit der Säure, oder in seltenen Fällen mit dem Oxyd des Metallsalzes; das letztere ist namentlich bei den Silber- und Bleisalzen der Fall, aus welchen am positiven Pole die Superoxyde dieser Metalle sich darstellen. Dies geschieht jedoch nur zu Anfang, nur so lange, als die Spitzen der beiden Pole bedeutend von einander abstehen; sobald hingegen der negative Pol dem positiven sehr nahe gebracht wird, wie das nach einiger Zeit durch den gebildeten Silber- oder Bleibaum geschieht, dann hört die Bildung des Superoxyds auf; es erfolgt Luftentwickelung am positiven Pol, und nur die Ausscheidung des Metalls am negativen; mit anderen Worten, bei Einwirkung der galvanischen Säule auf Metallsalze bringt der Wasserstoff allein eine Verbindung (mit dem Sauerstoff des Oxyds) und folglich die Reduction des Metalls hervor, wonach also an diesem Pol keine Luftentwickelung vor sich geht, der Sauerstoff hingegen bildet entweder keine, oder doch nur eine momentane Verbindung mit dem

auch die Richtigkeit meiner Ansicht dargethan zu haben. Wenn ich als Prüfung zugleich angegeben

---

Metalloxyd, und entwickelt sich folglich als Luftart. Aber bei den oxydulirten Mangansalzen tritt das Entgegengesetzte ein: der Wasserstoff wird in Luftgestalt entwickelt, der Sauerstoff bildet mit der Basis das Superoxyd. Als Grund dieser höhern Oxydation kann die starke Verwandtschaft der Manganoxydulsalze zum Sauerstoff allein nicht betrachtet werden, weil bekanntlich diese Salze (abweichend von den oxydulirten Salzen des Eisens, Quecksilbers etc.) an der Luft beständig bleiben. Es mufs also diesem höheren Oxydationsprozefs die Trennung des Oxyduls von der Säure vorausgegangen sein, und in diesem Falle erklärt die bekannte starke Anziehung des Oxyduls zum Sauerstoff das angeführte Phänomen vollkommen. Dem Einwande, dafs die Säule, welche ich zu diesen Versuchen benutzt, (sie bestand aus 100 vierzolligen Plattenpaaren), nicht hinreichend stark gewesen sei, und die Reduction solcher Metalle, welche der Wasserstoff nicht reducirt, wohl durch stärkere Säulen erfolgt sein würde, mufs ich zuvörderst entgegensetzen, dafs die Anforderung, gröfsere und gröfsere Säulen aufzubauen, in's Unbegränzte zu führen scheint, und immer von Neuem wird gemacht werden können, wie stark auch eine errichtete Säule, deren Wirkung den Erwartungen nicht entspricht, sein mag. Es ist damit, umgekehrt, wie mit der ehemaligen Behauptung, dafs jede elektrische Thätigkeit ein chemisches Product zuwege bringe, das sich aber durch seine unendliche Kleinheit unseren sinnlichen Wahrnehmungen entziehe. Sodann aber beweist das angeführte Verhalten der Manganoxydulsalze, dafs sie auch durch die stärkste Säule nicht würden zu reduciren sein; denn hier bleibt das angeführte Uebergewicht das Sauerstoffs über den Wasserstoff dasselbe, und wächst vielmehr mit der Stärke der Säule in gleichem Verhältnifs. So weit über die Thätigkeit der Säulen in Rücksicht auf die Metallreduction. Was nun im Allgemeinen die Wasserzersetzung als die vorzüglichste, und wie ich glauben möchte, als die alleinige, jedenfalls aber als die primitive Wirkung der galvanischen Elektricität betrifft, so hat man als den auffallendsten und stärksten Beweis für die chemische Wirkung der galvanischen Kette den schönen Versuch von Wollaston angeführt, wonach die Quantität des durch Zink in verdünnter Säure entwickelten Wasserstoffs bedeutend vermehrt wird, wenn *dies Metall* unter der Säure mit einem negativen Metall (Gold,

habe, dafs Säulen, welche in anderer Beziehung noch wirksam sind, sobald sie nicht Wasser zersetzen,

---

Silber, Platin) in Berührung kommt. In dem Moment nämlich sieht man nicht allein vom Zink, sondern von der ganzen Fläche des berührten negativen Metalls Luftblasen sich ansetzen und aufsteigen. Man hat nun angenommen, durch die gebildete Kette werde mehr Wasser zersetzt, als durch das Zink allein; die Erklärung davon war die, dafs bei der Kette zwei Quantitäten Wasserstoff entwickelt werden, die eine durch das Zink allein, die andere, hinzukommende, durch die formirte Kette. Was mit dem Sauerstoff dieser zweiten gröfseren Quantität zersetzten Wassers vorgeht, hat man freilich nicht berücksichtigt: da er aber nicht als Luft entwickelt wird, so mufs man annehmen, dafs er, gleich dem, welchen das einfache Zink, ohne Kette, aus der verdünnten Säure entwickelt, sich ebenfalls mit dem Zink verbinde, es oxydirt. Nun aber kann die Säure ein für alle Mal sich nur mit einer bestimmten Menge des gebildeten Oxyds verbinden, und so müfste bei der Anwendung das negativen Metalls ein Theil Zinkoxyd unaufgelöst bleiben.

Durch Zweifel in die Richtigkeit dieser Ansicht bewogen, habe ich in diesen Tagen Versuche angestellt, welche unwidersprechlich darthun, dafs die Quantitäten des durch Zink für sich, und durch Zink mit einem negativen Metall entwickelten Wasserstoffgases genau gleich sind, und dafs in einem wie in dem andern Falle dieselben Mengen Zink oxydirt und aufgelöst werden, so dafs ein Unterschied nur in Rücksicht der Zeit Statt findet, der indefs ebenfalls unbedeutend ist, indem zwar allerdings bei der Kette die Entwickelung anfänglich weit rascher und energischer vor sich geht, als bei der Einwirkung des Zinks allein, im Laufe des Prozesses aber in eben dem Maafse dadurch gehemmt wird, dafs der Wasserstoff sich in grofsen angesammelten Blasen an das negative Metall ansetzt, während bei dem Zink allein die entwickelten Luftbläschen leicht und gleichmäfsig wie Staub in die Höhe steigen. Die Ergebnisse dieser Darstellung sind demnach in wenigen Worten folgende:

1. Die Wiederherstellung der Metalle aus ihrem oxydirten Zustande kann nur als Folge der chemischen Verwandtschaft betrachtet werden, indem selbst bei der galvanischen Säule sie nur durch den am negativen Pol entwickelten Wasserstoff und nicht durch den negativ-elektrischen Zustand des Polardraths erfolgt.

auch keine Reduction bewirken können, ohne daſs jedoch in dieser Abhandlung von solchen Säulen die Rede ist, so ist der Grund davon, daſs ich mich hier streng nur auf die chemische Wirkung auſserhalb der Säule beschränkte, und daher so wie vieles andere, auch die Versuche, welche ich über die verschiedene Natur der Säulen u. s. w. anstellte, ganz unerwähnt gelassen habe. Um jedoch darzuthun, daſs dem wirklich also ist, daſs Säulen konstruirt werden können, die in elektrischer und magnetischer Hinsicht thätig sind, ohne eine chemische Wirkung hervorzubringen, so erwähne ich beiläufig, daſs:

1. eine aus 20 Paar Eisensilberplatten von 1″ Fläche und mit neutraler salpetersaurer Silberauflösung getränkten Papierscheiben gebildete Säule und

2. ein Becherapparat, errichtet aus 20 Stück 2‴ dicken Eisendrath mit 1‴ breiten Platinstreifen verbunden, und in rauchende salpetrige Salpetersäure gestellt, nicht die geringste chemische Wirkung zeigt. Daſs hingegen beide Säulen in elektrischer und magnetischer Beziehung wirksam sind, ist wohl von selbst klar.

Nach dieser geschichtlichen Angabe über den Gang meiner Untersuchung sehe ich mich genöthigt, noch einige Worte über die herrschende Ansicht,

---

2. Die Wasserzersetzung, durch galvanische Ketten bewirkt, ist quantitativ durchaus nicht verschieden von der, welche das angewandte positive Metall allein hervorzubringen im Stande ist. In dieser letzteren Beziehung bemerke ich noch schlieſslich, daſs dieses nicht im Widerspruch mit der bekannten Erscheinung steht, nach welcher z. B. Zink, welches für sich allein unter Wasser nur sehr langsam und schwach, in Berührung mit einem negativen Metall hingegen schnell und stark oxydirt wird, indem diese Oxydation entweder gar nicht, oder nur in sehr geringem Maalse auf Kosten des Wassers, gröſstentheils vielmehr auf Kosten der atmosphärischen Luft geschieht, und der Erfolg ein ganz verschiedener ist, wenn diese abgehalten und *luftfreies* Wasser angewandt wird.“

nach welcher die chemische Verwandtschaft eins und dasselbe mit dem elektrischen Gegensatze sei, zu erörtern. Dafs, selbst diese Identität zugegeben, mein bisheriges Bemühen, bestimmte Wirkungen als chemische und nicht als galvanische zu bezeichnen, keineswegs auf einen blofsen Wortstreit hinausläuft, habe ich bereits in jener Kritik und umständlicher in der kleinen im v. J. erschienenen Schrift: „Wiederherstellung der Metalle etc." auseinandergesetzt. Wenn wir jedoch näher nach dem Grund dieser herrschenden Ansicht forschen, so finden wir ihn darin, dafs 1. eben jede zwei heterogenen Körper entgegengesetzte Elektricität zeigen, und dafs 2. bei Einwirkung der Elektricität auf chemisch-zusammengesetzte Körper wie auf Salze sie in ihre Bestandtheile, Säuren und Grundlagen zersetzt werden. Was nun das erste betrifft, so leidet es nicht den geringsten Zweifel, dafs auch die Körper, welche eine chemische Anziehung besitzen, dieses allgemeine elektrische Verhalten aller Körper zeigen werden, aber der entgegengesetzte elektrische Zustand stehet in keiner genauen Beziehung zu dieser chemischen Verwandtschaft, so dafs zwischen dem Grad derselben und diesem elektrischen Gegensatz ein Verhältnifs statt fände*). Was zweitens das Verhalten der

*) Am meisten scheint noch einem solchen Verhältnifs die Oxydirbarkeit der Metalle zu entsprachen, aber bei genauer Prüfung zeigt sich auch hier, dafs die Erfahrung keineswegs zu einer solchen allgemeinen Annahme berechtigte, nach welcher die Oxydirbarkeit der Metalle in einem genauen Verhältnifs mit der elektrischen Spannung stehe. Denn zuvörderst ist nur von einer geringen Zahl der Metalle der Grad ihrer Oxydirbarkeit und ihrer elektrischen Spannung so erforscht worden, als es, um ein solches Verhältnifs darzuthun, nöthig ist. Dann ist selbst bei diesen die Stellung in der elektrischen Reihe verschieden, je nachdem die Untersuchung in Hinsicht der bewirkten elektrischen Abstofsung durchs Elektrometer, der thierischen Zuckungen, oder der elektro-magnetischen, oder ther-

Salze zur galvanischen Elektricität betrifft, indem sie dann in Base und Säure zersetzt werden, von den die erstere an dem negativen und die zweite an dem positiven Pol sich darstellt, so beweist dieses eben nur, dafs die beiden Bestandtheile elektrisch entgegengesetzt sind, und vermöge dieses elektrischen Zustandes von den Polen angezogen werden, keineswegs aber, dafs sie durch und im Verhältnifs der entgegengesetzten Elektricität sich anziehen und innig verbinden. Dafs aber die Elektricität vorzüglich diese Trennung bewirkt, kann, wie aus der folgenden Untersuchung hervorgehen wird, in etwas ganz anderem als in dieser Identität begründet sein.

Aber selbst von diesem allem abgesehen und die herrschende Ansicht als wohl begründet angenommen, so ist mit diesem Ausspruch: die chemische Verwandtschaft beruhe auf dem elektrischen Gegensatz der Körper, ist mit ihm eins, durchaus nichts zur nähern Erklärung eines einzelnen Phänomens des chemischen Prozesses gegeben, sondern hiezu mufs die Eigenthümlichkeit der einzelnen Stoffe, selbst ihre äufseren physischen Eigenschaften in nähere Betrachtung gezogen werden.

Es ist also für die Theorie der chemischen Verwandtschaft fast ohne Bedeutung, dafs die einzelnen

---

mo-magnetischen Bewegungen angestellt wird. Und endlich giebt selbst die Art und Weise, wie bei den Metallen die Oxydirbarkeit ausgemittelt wird, ein verschiedenes Verhältnifs zur Elektricität an, indem die Stelle des einzelnen Metalls verschieden ist, je nachdem man es in Rücksicht seiner Oxydirbarkeit an der Luft, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, im Wasser oder in Säuren etc. mit den andern Metallen vergleicht. So z. B. übertrifft das Blei, in Rücksicht der leichten Oxydirbarkeit, selbst das Zink bei Anwendung von destillirtem Wasser —. so zeigt sich das Silber weit oxydirbarer als das Blei in Salpetersäure — und das Kupfer weit oxydirbarer als die meisten *Metalle in* mehreren Flüssigkeiten, wie Amonium, Oele, etc.

auf einander wirkenden Stoffe mehr oder weniger elektrisch entgegengesetzt sich verhalten. Wenn aber dieser Ansicht gemäfs die Körper in elektrisch-negative und elektrisch-positive eingetheilt, und zu jenen die Grundlagen, zu diesen die Säuren gerechnet werden, so kann gegen einen solchen angenommenen Sprachgebrauch nichts eingewandt werden, selbst dann nichts, wenn er auf Körper ausgedehnt wird, von denen die Art des elektrisch-entgegengesetzten Zustands noch gar nicht nachgewiesen ist.

Dagegen gehört die Bezeichnung der Metalle in elektro-negative und elektro-positive — nicht in wiefern sie an und für sich dieses elektrische Verhalten zeigen, sondern in wiefern sie, mit Sauerstoff verbunden, Basen oder Säuren bilden — offenbar zu einer Sprachverwirrung, wie dieses besonders beim Golde in die Augen fällt, welches, weil es in oxydirtem Zustande mehr wie eine Säure als wie eine Basis sich verhält, zu den elektro-negativen — also in eine Reihe mit Arsenik, Chrom etc. gestellt wird, während es in wirklicher elektrischer Beziehung diesen Metallen in hohem Grade entgegengesetzt, hingegen mit der zweiten Reihe der sogenannten elektro-positiven, welche Basen bilden, von gleicher Natur ist.

Zum Schlufs glaube ich noch erklären zu müssen, dafs ich ganz absichtlich mich alles Anführens früherer Erfahrungen, die sowohl in Uebereinstimmung als im Widerspruch mit meinen Beobachtungen stehen, enthalten habe, indem dieses mit mehreren andern Gegenständen der Fortsetzung dieser Untersuchung vorbehalten bleibt.

Erster Abschnitt.

Ueber das Verhalten der Metalle unter Wasser und wässrigen Flüssigkeiten, wenn sie allein, oder in Verbindung mit einem negativen Metall*), angewandt werden.

1. Ueber das Verhalten unter destillirtem Wasser beim Ausschlufs der Luft.

Um zugleich das Wasser möglichst luftleer zu machen, wurde es in Stöpselfläschchen gefüllt, anhaltend gekocht und zwar so, dafs diese Fläschchen in eine gesättigte Auflösung von Kochsalz gestellt und diese lange Zeit hindurch im Kochen erhalten wurde. Das Metall wurde dann in Form eines Stäbchens, Drath's etc. in das hinreichend ausgekochte Wasser gethan, dann wurde, zur Entfernung der am Metall haftenden Luft, das Kochen noch eine kurze Zeit fortgesetzt, zuletzt die Flasche mit dem Stöpsel verschlossen und verkittet.

Von den angewandten Metallen zeigt nur Blei und Eisen Spuren von Oxydation, indem das Blei an einzelnen Stellen gleichsam einen Hauch von weifsem Oxyd, und beim Eisen das Wasser eine gelbliche Färbung von mechanisch gelöstem Oxyd zeigt. Bei den übrigen Metallen ist keine Veränderung wahrzunehmen, nur beim Zink findet man nach mehreren Wochen, dafs der Glanz des Metalls sich vermindert hat.

2. Mit Platin verbunden war die Wirkung im Allgemeinen dieselbe, d. h. nur beim Eisen und Blei war die Oxydation wahrzunehmen, bei den übrigen nicht. Beim Eisen schien sie schwächer, beim Blei stärker zu seyn; beim Zink fand jedoch den

*) Zu welchem Behuf am zweckmäfsigsten das anzuwendende Metall mit einem Platinstreifen umwunden wurde.

der wesentliche Unterschied statt, dafs, so wie an den Stellen, an welchen das Platin am Zink fest anliegt, im Verlaufe einiger Tage einzelne sehr kleine Luftbläschen sich bilden und entwickeln, so sich auch andere Stellen mit weifsem Oxyd belegen, welches jedoch nach den ersten 14 Tagen nicht weiter zunahm, und da das Zink vor und nach dem Versuch (nachdem es 3 Monate lang der Einwirkung des Wassers ausgesetzt war) gewogen wurde, ohne einen Gewichtsverlust zu zeigen, so haben sich auch hier nur unwägbare Spuren von Zinkoxyd gebildet, wie dies wahrscheinlich auch bei dem Zink ohne Platin der Fall gewesen ist, nur dafs es hier über die ganze Fläche des Zinks gleichmäfsig vertheilt, dort an einzelnen Stellen gesammelt ist *).

3. Beim Zutritt der Luft und natürlich zugleich im lufthaltigen Wasser, erfolgt die Oxydation bei weitem am schnellsten beim Blei. Schon nach einer halben Stunde ist das gebildete Oxydhydrat deutlich wahrzunehmen, welches immer zunimmt und sich in Gestalt von glänzenden Fasern am Blei anlegt, wie dieses bereits Morveau (S. Gilb. Annal. 34. S. 216.) genau beobachtet hat **).

Aufser beim Blei, Zink und Eisen findet auch die Oxydation beim Kadmium, Mangan und Arsenik,

---

*) Dasselbe ist auch beim Eisen der Fall, wodurch die entgegengesetzte Erscheinung hervorgebracht wird, indem mit Platin verbunden weniger Oxyd sich zu bilden scheint als vom Eisen allein, weil hier das Oxyd überall am Eisen gebildet vom Wasser aufgenommen wird, in Berührung mit Platin hingegen es sich nur an einzelnen Stellen darstellt, an welchen es haften bleibt.

**) So verhält sich ein mit dem Messer rein geschabter Bleistab; weit langsamer hingegen erfolgt die Oxydation, wenn ein glattes gewalztes Bleiblatt angewandt wird, indem dann kaum nach 12 Stunden das gebildete Oxyd wahrgenommen wird. Doch kann sie auch hier dadurch beschleunigt werden, wenn das Bleiblatt rauh gemacht, oder, vielfach über einander gelegt, ins Wasser gesetzt wird.

aber weder beim Zinn, Wismuth, Antimon u. s. w. noch beim Kupfer statt.

4. Verbunden mit Platin erfolgt wieder genau bei denen Metallen die Oxydation, bei welchen sie, wie angegeben, auch ohne Platin statt findet, aber bei weitem beschleunigter und wie es scheint stärker. Besonders scheint beim Blei die Oxydation bedeutend erhöht zu sein.

Ein hierüber angestellter Versuch mit 2 abgewogenen Bleistäbchen, gab zum Resultat: dafs nach 15 Tagen der Gewichtsverlust des mit Platin umwundenen 8 vom Hundert, des ohne Platin hingegen dem Wasser ausgesetzt gewesenen nur 5 vom Hundert beträgt.

Da nun die Oxydation des Blei's für sich im Wasser einzig und allein von der atmosphärischen Luft herrührt, so kann die Erhöhung derselben durch das Platin entweder davon herrühren, dafs durch diese Berührung nunmehr die Anziehung zum Sauerstoff der atmosphärischen Luft beschleunigt, daher der im Wasser enthaltene schneller absorbirt und schneller von der atmosphärischen Luft ersetzt wird, als wenn das Blei für sich wirkt; oder der Grund kann der sein, dafs durch die Berührung des Platins eine Wasserzersetzung statt findet, und das Blei sich so wie auf Kosten der Luft, so auch auf Kosten des Wassers oxydirt. Bei dem ersten Grunde müfste bei einem abgeschlossenen Raume atmosphärischer Luft in dem einen wie in dem andern Falle dieselbe Menge Blei oxydirt werden. Wäre hingegen die zweite Annahme über die Quelle der erhöheten Oxydation gegründet, so müfste auch unter diesen Umständen das mit Platin verbundene Blei mehr Oxyd bilden. Ein hierüber angestellter Versuch mit 2 abgewogenen Bleistäbchen, welche in 2 gleich grofsen — 30″ haltenden — mit luftbaltigem destillirten Wasser gefüllten und sorgfältig verschlossenen Flaschen ge-

stellt worden sind, gab zum Resultat, dafs nach 3 Wochen, nachdem nämlich schon lange keine Vermehrung des Oxyds wahrgenommen worden ist, sowohl das Blei für sich, als das mit Platin verbundene, genau dasselbe Gewicht verloren, folglich dieselbe Menge Oxyd gebildet hat.

Ein zweiter Versuch in eben dieser Hinsicht mit Eisen angestellt, zeigte selbst in offenen Gefäfsen keinen Unterschied in der Menge des Oxyds, das dieses Metall für sich und in Verbindung mit Platin bildet, nur versteht es sich von selbst, dafs zu diesen Versuchen eine und dieselbe Art Eisen angewendet werden mufs, indem verschiedene Arten allerdings einen verschiedenen Grad der Oxydation zeigen; so ist namentlich Eisenblech im allgemeinen weit leichter und stärker oxydirbar als Eisendrath.

Das Ergebnifs dieser Reihe von Versuchen ist demnach wesentlich nicht verschieden von dem der ersten Reihe. Auch hier erfolgt nur da und in demselben Verhältnifs die Oxydation derjenigen mit Platin umgebenen Metalle, welche an und für sich oxydirt werden, nur findet hier beim Zutritt der Luft überhaupt die Oxydation der Metalle statt, die bei den ersten Versuchen nur bei einzelnen in geringen Spuren sich darstellt, und deren Quelle höchst wahrscheinlich ebenfalls die atmosphärische Luft ist, die entweder vom Wasser oder vom Metall zurückgehalten wird. Das Letztere ist besonders der Fall, wenn das Metall — wie bei diesen Versuchen geschehen ist — mit einem Platinstreifen umwunden wurde, indem zwischen den beiden Metallen in den Windungen eine dünne Luftschicht ist, die selbst beim anhaltenden Kochen im Wasser nicht leicht ganz getrennt werden kann. Daher auch die Oxydation derjenigen Metalle, die an und für sich im ausgekochten Wasser im geringen Grade statt fand, bei der Verbindung mit Platin ver-

mehrt wurde, doch so, dafs selbst dann nur unwägbare Spuren Oxyd gebildet werden.

5. Ueber das Verhalten der Metalle zu verschiedenen Salzauflösungen.

Diese Reihe von Versuchen wurde mit Kochsalz, Glaubersalz, Salpeter, phosphorsaurem Natron, salzsaurer Kalkerde und Salmiak angestellt. Die verschiedenen Metalle zeigten insofern ein verschiedenes Verhalten zu diesen Salzauflösungen, dafs die einen mehr und leichter von dem einen, die andern hingegen schneller und stärker von dem andern Salze angegriffen wurden, wie aus Folgendem hervorgeht, dabei blieben diejenigen Metalle unerwähnt, die eben diese Verschiedenheit nicht zeigten, und entweder von allen Salzen in gleichem Grade, oder gar nicht angegriffen worden sind; bei den meisten Metallen und bei den meisten Salzen enthielt auch die Flüssigkeit etwas von dem Metall aufgelöst, wie die Versuche durch Reagenzien zeigten.

Die Versuche wurden übrigens in der Art angestellt, dafs die Metalle im allgemeinen als Stäbe oder Dräthe in die gesättigte Auflösung der Salze in offenen Gefäfsen gestellt wurden.

Zink wird am schnellsten von der Glaubersalzauflösung angegriffen; nach wenigen Stunden wird ein weifser schleimiger Körper an einzelnen Stellen des Metalls wahrgenommen, der sowohl hinsichtlich des Umfangs als der Zahl der einzelnen Stellen immer mehr zunimmt. Nach 2 Tagen ist auch die gebildete Oxydation beim Salpeter und der salzsauren Kalkerde wahrzunehmen; die übrigen Salze hingegen zeigen selbst dann noch keine Wirkung sondern erst später.

Kadmium zeigt ein ähnliches Verhalten wie Zink, nur erfogt die Einwirkung noch langsamer.

Zinn wird am schnellsten vom Kochsalz angegriffen. Nach wenigen Stunden erscheint an einzelnen Stellen des Metalls ein weifses fasriges Pulver;

nach 2 Tagen ist auch die Wirkung von Glaubersalz und Salpeter wahrzunehmen, die andern Salze hingegen zeigen auch nach vielen Tagen keine Wirkung.

Eisen wird am schnellsten von Glaubersalz, Salmiak, dann auch vom Kochsalz, Salpeter und Kalksalz angegriffen; das Phosphorsalz wirkt nicht. Kupfer wird äufserst schnell von Salmiak, dann sehr langsam von Kalksalz, Kochsalz und Phosphorsalz angegriffen.

Blei scheint selbst nach vielen Tagen keine Veränderung zu erleiden, ausgenommen dafs es seinen Glanz verliert, was aber nur scheinbar ist, indem es nicht wie in destillirtem Wasser mit einem weifsen Oxyd sich belegt; vielmehr geht es im oxydirten Zustande eigenthümliche Verbindungen mit den Salzen ein, welche am Blei sich anlegen und es dadurch vor der fernern Einwirkung schützen. Diese Veränderung kann daher nach den verschiedenen Salzen, nach 24 Stunden, oder nach mehreren Tagen wahrgenommen werden, und zwar so wie durch das Auge, so auch durch das Gefühl, indem die Oberfläche des Blei's von diesem daranliegenden Salze ganz rauh wird. Morveau (a. a. O.) hat sich daher durch das äufsere Ansehen einerseits, und durch die schnelle Oxydation, die das destillirte Wasser bildet andererseits, getäuscht, indem er annahm, dafs das Blei in salzhaltigem Wasser keine Veränderung erleide. Nichts destoweniger ist aber die Angabe von ihm vollkommen gegründet, dafs das Blei gleichsam als Reagens für die Reinheit des destillirten Wassers dienen kann, indem es nur mit demselben das Oxydhydrat bildet; was hingegen bei dem geringsten Gehalt an Salz — wie im Brunnenwasser — nicht erfolgt. So wie die Salze die Bildung des Hydrats hemmen, so natürlich noch mehr die freien Säuren, und das Brunnenwasser wirkt (scheinbar) nicht auf das Blei,

sowohl wegen der geringen Menge erdiger Salze, als noch mehr wegen des Gehalts an Kohlensäure. Uebrigens ist hier wenig Unterschied bei der Verschiedenheit der Salze wahrzunehmen, obgleich das Produkt der Wirkung bei jedem Salze verschieden ist, und bei einzelnen das Blei zwar nur sehr wenig angegriffen, aber von dem Salz selbst krystallinisch überzogen wird; eine Eigenschaft, die das Blei im vorzüglichen Grade besitzt, Salze an sich krystallinisch auszuscheiden.

Aufser der angegebenen Veränderung, die das Blei selbst erleidet, findet besonders die Auflöslichkeit desselben in allen angewandten Salzen — Salpeter ausgenommen, statt, so dafs schon nach 24 Stunden und ehe noch das Blei selbst die angegebene Veränderung deutlich zeigt, durch Schwefelwasserstoff eine starke Reaktion statt findet, was hingegen bei Einwirkung des destillirten Wassers nicht der Fall ist. Demnach kann, entgegengesetzt der aus Morveau's Angaben hervorgehenden Ansicht, destillirtes Wasser ohne alle Gefahr in bleiernen Gefäfsen aufbewahrt werden, keinesweges aber Salzauflösungen, besonders nicht Kochsalz, Salmiak und phosphorsaures Natron, die bedeutend viel Blei auflösen.

Zu den Metallen, die keine Veränderung erleiden, gehören auch Wismuth und Antimon.

Arsenik und Mangan hingegen erleiden unter allen Salzauflösungen ziemlich dieselbe die sie unter Wasser erleiden.

6. In Verbindung mit Platin findet dieselbe Wirkung statt, d. h. wie beim destillirten Wasser erfolgt auch hier nur da und in demselben Verhältnifs die Oxydation, wo sie auch an und für sich statt findet.

Das Ergebnifs über das Verhalten der Metalle zu den Salzen, sowohl für sich, als

in Verbindung mit Platin, ist demnach genau dasselbe, wie das über das Verhalten zum Wasser.

Zweiter Abschnitt.

Verhalten der Metalle zu den Säuren.

Ich habe bereits vor langer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dafs nach der Art und Weise, wie wir die Säuren auf die Metalle einwirken lassen, indem diese im gepulverten Zustande, und jene bis zum Kochen erhitzt angewandt werden, wir unmöglich das eigenthümliche Verhalten wahrnehmen können. Freilich auf den Zweck, den wir mit diesem Prozefs gewöhnlich beabsichtigen, die Auflösung des Metalls in der Säure, ist dieses von keinem, hingegen um das verschiedene Verhalten der Metalle und der Säuren auszumitteln, ob z. B. bei der Auflösung Luftentwickelung statt findet u. dgl. — worauf es bei dieser Untersuchung vorzüglich ankommt — von grofsem Einflufs. Dafs übrigens solche Eigenthümlichkeiten in gegenwärtiger Zeit keine Berücksichtigung finden, geht natürlich aus der Tendenz der heutigen Chemie hervor, welche in theoretischer Hinsicht einzig und allein die Proportionen der Verbindungen, und in praktischer die Nutzanwendung fürs Leben verfolgt. Die folgenden Versuche sind bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft und mit Metallen angestellt, die in Form von Stäben, Dräthen, oder wenigstens in ganzen Stücken in die Säure gestellt worden sind. Das Widersprechende mehrerer Ergebnisse von den gewöhnlichen Angaben, ist daher gröfstentheils in dieser verschiedenen Anwendungsart begründet.

Obgleich diese entwickelte Luft nach der verschiedenen Natur der Säure, und je nachdem die Oxydation der Metalle auf Kosten dieser Säuren oder des Wassers derselben, ja nach der Verschiedenheit der Metalle sogar selbst wenn die Oxydation durch die Säure bewirkt wird, sehr verschieden ist, so wird doch in der folgenden Untersuchung ohne Rücksicht auf diese Verschiedenheit nur von der entwickelten Luft die Rede sein, da es sich hier nur eben von der Darstellung und Entwickelung derselben überhaupt handelt.

1. Verhalten zur Salzsäure.

Das Allgemeine dieses Verhaltens wird dahin angegeben, dafs entweder die Metalle auf Kosten der Säure sich oxydiren (oder mit Chlor verbinden) oder, was dasselbe ist, auf Kosten des Wassers, und folglich in beiden Fällen Wasserstoffluft entwickeln, oder auf Kosten der Luft. Das erstere, wird angenommen, findet nur bei den Metallen statt, die überhaupt das Wasser zersetzen, wie Eisen, Zink, Mangan u. e. a.; das zweite hingegen bei den übrigen in dieser Säure sich auflösenden Metallen. Die Auflösung der letztern findet demnach nur beim Zutritt, die der erstern eben so gut beim Ausschlufs der Luft statt. Wie viele Modificationen diese allgemeine Annahme erleidet, wird aus dem Folgenden sich ergeben.

Zink wird sehr schnell und stark angegriffen, und entwickelt sowohl bei koncentrirter als verdünnter Säure viel Wasserstoffluft.

Kadmium wirkt ähnlich wie Zink.

Zinn wird von der koncentrirten Säure schnell angegriffen und entwickelt bald und ununterbrochen Wasserstoffluft. Bei weniger koncentrirter Säure ist die Wirkung schwach und ohne wahrnehmbare Luftentwickelung.

Eisen bewirkt in koncentrirter Säure unmittelbar keine Luftentwickelung, ob es sich gleich an

der Oberfläche und von dem Boden des Gefäfses aus mit gelber Farbe — demnach als Oxyd, auflöst. Nach einiger Zeit erfolgt Luftentwickelung, die jedoch nur kurze Zeit dauert, dann gänzlich aufhört, wobei nunmehr das Eisen als Oxydul aufgelöst wird. Bei verdünnter Säure findet im allgemeinen dasselbe statt, nur dafs die Luftentwickelung sich früher einstellt, und auch von längerer Dauer ist.

Blei entwickelt nur in koncentrirter Säure und blos im Anfange Luft, im übrigen verhält es sich wie Zinn.

Bei Wismuth findet keine Luftentwickelung, dagegen ein langsames Oxydiren und Auflösen des Metalls statt.

Mangan entwickelt schnell Wasserstoffluft, und löst sich im Zustand des Oxyduls auf.

Kobalt löst sich mit sehr geringer Luftentwickelung in koncentrirter Salzsäure schnell auf; in verdünnter hingegen findet langsam die Auflösung ohne Luftentwickelung statt.

Arsenik wird in koncentrirter Säure unter Luftentwickelung aufgelöst; bei verdünnter Säure hingegen ist die Wirkung wohl wenig verschieden von der des destillirten Wassers, d. h. es wird arsenige Säure gebildet, die in der Salzsäure, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, mehr oder weniger aufgelöst bleibt.

Kupfer löst sich ohne Luftentwickelung in koncentrirter Säure ziemlich leicht auf, und zwar geht dieses vorzüglich von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, wie dieses die grüne Farbe zeigt, die sich von der Oberfläche aus in der Flüssigkeit verbreitet. Dieselbe Auflösung, nur weit schwächer, findet auch in verdünnter Säure statt. In beiden Fällen wird auch hier anfangs salzsaures Kupferoxyd, dann zugleich salzsaures Oxydul, folglich anfangs eine grüne, dann eine braune Auflösung gebildet.

Dafs Palladium so wie Silber sich ebenfalls beim Zutritt der Luft in dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur auflösen, habe ich bereits an einem andern Orte angegeben. (S. Schweigg. Jahrbücher Jahrg. 1828. Heft 4. S. 477.)

Uran, Wolfram, Chrom und Molybdän werden nicht aufgelöst.

So wie Palladium und Silber verhält sich auch Quecksilber, Antimon und Nickel; das erstere überzieht sich mit einem grauen Pulver — Kalomel — das dritte entwickelt schwach Luft.

In verschlossenen Gefäfsen findet nur bei den Metallen die Auflösung statt, wo sie unter Luftentwickelung vor sich gehet.

2. Zur Salpetersäure.

Wie bekannt löst diese Säure bis auf einige wenige — alle übrigen Metalle unter Zersetzung und Luftentwickelung auf. Die Beschaffenheit dieser Luft ist jedoch bei den verschiedenen Metallen und bei dem verschiedenen Grade der Zersetzung der Säure verschieden, im Allgemeinen Stickoxydgas, in seltenen Fällen salpetrige Säure, und in den seltensten Stickluft.

Man hat bis jetzt als die einzige Ausnahme das Palladium angegeben, welches ohne Luftentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst wird; aber wie schon aus Keir's Versuchen hervorgeht, ist dieses auch bei einer bestimmten Koncentration der Säure beim Eisen und nach meinen frühern Versuchen, auch beim Silber der Fall, d. h. beide Metalle, Eisen sowohl als Silber, werden in Salpetersäure ebenso wie Palladium ohne Luftentwickelung aufgelöst. Beim Eisen ist dieses der Fall, wenn salpetrige Salpetersäure oder sehr koncentrirte Salpetersäure, beim Silber hingegen, wenn dieses Metall in reinem Zustande, nicht als Pulver oder in kleinen Stücken, sondern als Stab oder Drath — wie dieses bei allen

diesen Versuchen voraus zu setzen ist — angewandt wird.

Indem ich gegenwärtig die übrigen Metalle ebenfalls in Hinsicht ihres Verhaltens zur Salpetersäure näher untersuchte, fand ich, dafs aufser diesen Angegebenen auch Nickel, Antimon, ja selbst Arsenik sich ebenfalls ohne alle Luftentwicklung in dieser Säure auflösen, oder auf Kosten der Säure oxydiren, und dafs die gewöhnliche Luftentwicklung, die bei der Auflösung dieser Metalle statt findet, theils von der angewandten Wärme, und theils von dem Zustande, in welchem diese Metalle zur Auflösung angewandt werden, in Stücken zertheilt, oder gefeilt, gepulvert etc. herrührt, wie dieses besonders beim Silber der Fall ist; daher auch gewöhnlich die Auflösung desselben mit starker Luftentwickelung erfolgt. (Dasselbe findet auch bei Anwendung eines ganzen Stab's, Blech's von Silber statt, wenn es nicht rein, sondern kupferhaltig ist, und die Luftentwicklung findet im Verhältnifs dieses Kupfergehalts um so schneller und häufiger statt.)

Die angewandte Säure war vom spec. Gew. = 1,275. Aber auch die rauchende salpetrige Salpetersäure zeigt dieselbe Wirkung auf das Silber, d. h. Auflösen desselben ohne Luftentwicklung, nur wird hier eine geringere Menge aufgelöst.

Nach spätern (im Juli 1829 angestellten) Versuchen mit sehr koncentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,419 und 1,510, welche zugleich etwas salpetrige Säure enthielt, zeigten die Metalle folgendes Verhalten.

1. Eisen und Zinn bleiben sowohl in offenem als in verschlossenen Gefäfsen mehrere Tage lang unangegriffen, nach ungefähr 8 Tagen hat jedoch das Eisen im verschlossenen Glase seinen Metallglanz verloren und eine schwarzbraune Farbe angenommen, im offenem Glase findet dieses früher statt.

Das Zinn hingegen ist auch dann noch blank. Dessen ungeachtet hat die Säure auch von diesem Metall so wie vom Eisen eine geringe Menge aufgelöst, was am leichtesten durch Amoniak dargethan werden kann, welches beide Metalle im Zustande des Oxyds ausscheidet. Bei längerer Einwirkung fällt auch das gebildete Zinnoxyd von selbst nieder, was natürlich in kürzerer Zeit und in gröfserer Menge in offenen Gefäfsen der Fall ist. Luftentwikkelung findet bei diesen Metallen zu keiner Zeit statt.

2. Blei, Wismuth und Antimon bleiben nur eine kurze Zeit unangegriffen, dann erfolgt die Oxydation derselben, mit deren Product — bei den ersten beiden ein salpetersaures Salz, bei dem letztern ein blofses Oxyd — sich die Metalle anfangs belegen, bis sie später vollkommen in dasselbe verwandelt sind. Das Blei zeigt dabei das merkwürdige Verhalten, dafs das gebildete salpetersaure Bleioxyd ganz und gar die Gestals des angewandten Blei's also z. B. die des Blattes beibehält, und ist dieses nicht ganz dünn, sondern etwa doppelt so dick wie das Tabaksblei, so theilt es sich bei diesem Uebergehen in das Salz in 2 Blätter; gerade so als wenn das dickere Blatt aus 2 dünnern zusammengefügt wäre. Luftentwickelung findet auch hier während des ganzen Prozesses nicht statt. Obgleich diese 3 Metalle das angegebene gleiche Verhalten zeigen, so findet doch in Hinsicht der Zeit ein wesentlicher Unterschied statt. Am schnellsten wird das Blei angegriffen, so dafs es schon nach wenigen Minuten den Glanz verloren hat; weit länger widerstehet Wismuth, und am längsten Antimon, so dafs erst nach 12 bis 24 Stunden das Überziehen mit einem weifsen Pulver wahrgenommen wird.

3. Silber wird zwar verhältnifsmäfsig schnell angegriffen und aufgelöst, aber, so wie keine Luft-

entwickelung, so findet auch keine wesentliche Veränderung des Metalls statt, ausgenommen wenn die Säure nicht frei von Salzsäure ist, indem es sich dann mit Chlorsilber belegt.

4. Kupfer erscheint beim Eintauchen in die gefärbte Säure beinahe weifs, zeigt aber bald einen grünen Überzug, der sich nach kurzer Zeit auf den Boden setzt und sich zu einer schweren Schicht grüner Flüssigkeit — die gesättigte Kupferauflösung — ansammelt. Das Metall erscheint dann wieder mit seiner eigenthümlichen rothen Farbe, die schnell in die weifse und grüne übergeht, und dieser Wechsel wiederholt sich in den ersten Stunden oft, bis dann die grüne Farbe an dem Kupferstäbchen unverändert bleibt.

Bei allen diesen Metallen findet nicht die geringste Luftentwickelung statt; hingegen

5. bei Kadmium, Nickel und Tellur findet eine geringe Luftentwickelung statt, welche jedoch in keinem Verhältnifs mit der Menge des oxydirten und aufgelösten Metalls stehet, was besonders leicht beim Kadmium wahrzunehmen ist, indem von Metallstäbchen nur einzelne kleine Bläschen in die Höhe steigen, das gebildete Salz aber reichlich als weifses Pulver niederfällt. Aehnlich ist die Erscheinung beim Tellur, hingegen beim Nickel senkt sich wie beim Kupfer die gebildete Auflösung auf den Boden des Gefäfses, und aus dieser untern Schicht Flüssigkeit scheidet sich das Salz am Metall krystallinisch aus.

6. Zink wirkt sehr heftig ein und entwickelt unter sehr starker Erhitzung viel Luft.

In Beziehung auf das Folgende verdient noch bemerkt zu werden, dafs da, wo keine Luftentwickelung an und für sich erfolgt, wie bei 1 bis 4, sie auch durch das Berühren dieser Metalle mit sehr negativen, wie mit Gold und Platin, nicht bewirkt,

auf da, wo sie in geringer Menge statt findet, wie bei A, sie dadurch nicht vermehrt wird.

Der Grund, warum hier bei den meisten Metallen keine Luftentwickelung erfolgt, ist ausser dem in der Folge zu erörternden noch die starke Anziehung der Salpetersäure zu Stickoxyd, um die Doppelsäure zu bilden, so wie der Grund, warum überhaupt die Einwirkung der Säure so schwach und das Product derselben so geringe ist, in dem Umstand liegt, dafs die meisten salpetersauren Salze, wenn nicht alle, in koncentrirter Salpetersäure unauflöslich sind, wodurch die Metalle, von diesen Salzen gleichsam überzogen, vor der Einwirkung der Säure geschützt sind.

Zu den Metallen, auf welche diese Säure nicht einwirkt, gehören aufser den schon längst bekannten, Platin, Gold, Rhodium und Titan, auch noch Wolfram und Chrom; *) Molybdän und Uran werden mit schwacher Luftentwicklung aufgelöst.

3. Unter koncentrirter Schwefelsäure.

Es versteht sich von selbst, dafs diese Versuche in verschlossenen Gefäfsen vorgenommen worden sind, weil in offenen diese Säure bald in verdünnte, die, wie bekannt, eine ganz andere Wirkung äufsert, übergegangen sein würde. Bei den zu diesen Versuchen angewandten Metallen: Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Wismuth, Antimon, Arsenik, Nickel, Quecksilber, Mangan und Kupfer, findet bei allen die Oxydation der Metalle auf Kosten der Säure, folglich Entwicklung der schwefligen Säure nur in

*) Dieses Verhalten des Chroms zur Salpetersäure und Salzsäure ist das des reinen vollkommen reducirten und metallischen, wovon ich ein kleines Korn der Güte des Hrn. Medic. Raths Bergemann zu verdanken habe; sobald es hingegen noch Oxydul enthält — welches hier so wie bei der Reduction des Titan oft der Fall ist — so löst es sich nicht nur ziemlich leicht und ohne Luftentwicklung in Salpetersäure, sondern auch mit Luftentwicklung in Salzsäure auf.

sehr verschiedenen Zeiten statt, am schnellsten beim Zink und Kadmium; Silber wird nicht angegriffen, es sei denn, dafs die Schwefelsäure selenige Säure enthält.

Bei den meisten findet keine wahrnehmbare Luftentwickelung statt, indem die Zersetzung der Schwefelsäure so sehr langsam erfolgt, dafs die entwickelte schweflige Säure von der Schwefelsäure aufgenommen und daher nur durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Bei Zink, Kadmium, Eisen, findet die Zersetzung schneller statt, und die schwefliche Säure wird daher in Gestalt sehr kleiner Luftbläschen entwickelt.

Verdünnte Schwefelsäure zeigt beim Zutritt der Luft im Allgemeinen dieselbe Wirkung, wie die koncentrirte, nur bei weitem langsamer, und dafs bei Zink, Kadmium, Eisen, Mangan eine Wasserzersetzung, folglich die Einwicklung von Wasserstoffluft stattfindet.

4. Unter Phosphorsäure vom spec. G. = 1,138. findet nur bei Zink, Kadmium, Eisen, aber nicht bei den übrigen Metallen Luftentwicklung statt, vorausgesetzt, dafs die Phosphorsäure rein, ohne Spuren von Salpetersäure ist, indem in diesem Falle auch Zinn und Blei unter Luftentwicklung aufgelöst oder doch oxydirt werden. Nach langer Zeit erleiden diese beiden Metalle auch in reiner Säure eine Oxydation. Von den übrigen Metallen erleidet nur Kupfer eine Oxydation, und wird aufgelöst.

5. Unter wasserfreier Essigsäure.

Von dieser Säure werden beim Zutritt der Luft ziemlich schnell: Kadmium, Eisen, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer und selbst Mangan ohne alle Luftentwicklung aufgelöst. Mit Wasser verdünnt bewirkt Mangan, Zink, Kadmium und Eisen Luftentwicklung.

Verhalten der Metalle zu den Säuren, wenn sie mit einem mehr negativen zu einer galvanischen Kette verbunden sind.

Wenn diese Metalle bei Einwirkung der Säuren mit einem negativen Metall, etwa mit Platin, in Berührung gesetzt werden, so ist im Allgemeinen der Erfolg derselbe; d. h. die Auflösung des Metalls findet nur da und in demselben Verhältnifs statt, wo sie auch an und für sich erfolgt.

Als Beweis, dafs die Auflösung nur in demselben Verhältnisse statt findet, mögen aufser dem in der Einleitung erwähnten Versuch mit Zink und Salzsäure, noch folgende dienen: Zwei reine Zinkstäbchen, das eine 6,75, das andere 5,65 Gr. schwer, wurden, das letztere mit einem Platinstreifen umwunden, unter ganz gleichen Umständen einer gleichen Quantität Essigsäure in offenen Gefäfsen ausgesetzt. Nach 3 Wochen, nachdem schon längst keine fernere Wirkung mehr statt gefunden hatte, wurde das Zink aus der Flüssigkeit genommen, von den Krystallen des gebildeten essigsauren Zinkoxyds durch Wasser gereiniget und getrocknet. Das erstere zeigte nunmehr ein Gewicht = 6, 19, das zweite = 5, 09. beide demnach denselben Gewichtsverlust = 0,56 Gr. Ebenso wurden 2 Silberstreifen mit und ohne Platin der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt, und der Gewichtsverlust vollkommen gleich gefunden.

Auch über die Beschleunigung der Auflösung beim Berühren mit negativen Metallen suchte ich mich durch einen Versuch näher zu unterrichten. Ich wählte dazu wieder Zink und Salzsäure, indem ich, ganz wie bei dem in der Einleitung angegebenen Versuche, das Zink für sich und in Verbindung mit Platin unter gleichen Umständen der Einwirkung einer gleichen Quantität Salzsäure aussetzte, nur mit dem Unterschiede, dafs hier nicht der Versuch so lange fortgesetzt wurde, bis die Salzsäure vollkommen gesättiget war, sondern nur so lange bis die Luft-

Luftentwickelung bedeutend nachliefs und überhaupt bei beiden gleich schwach war, was bei der von mir angewandten Salzsäure ungefähr nach einer halben Stunde der Fall war. Nachdem also nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit aus beiden Gefäfsen vom Zink abgegossen und dieses, um jede fernere Einwirkung von noch anhaftender Säure zu verhüten, in ein Gefäfs mit einer grofsen Menge Wasser geworfen, beide Stücke Zink sorgfältig abgewaschen und getrocknet worden sind, zeigte sich der Gewichtsverlust bei ungefähr 40 Gr. aufgelösten Zinks nur um 0,12 Gr. gröfser bei dem mit Platin verbundenen, als bei dem blofsen Zink.

Bei einem zweiten Versuche unter übrigens gleichen Umständen, nur bei einer etwas koncentrirteren Säure, wodurch natürlich in derselben Zeit — einer halben Stunde — mehr Zink aufgelöst wurde, war diese Differenz nur 0,06 Gr., d. h. von dem mit Platin verbundenen Zink war 0,06 Gr. mehr aufglöst, als von dem blofsen Zink, eine Differenz, die unter den obwaltenden Umständen = 0 ist. Die Beschleunigung der Auflösung durch das Verbinden mit negativen Metallen findet demnach selbst bei Anwendung der wirksamsten Kette — wie Zinkplatin — nur in der ersten Zeit, bei meinen Versuchen mit einer = 1:4 mit Wasser verdünnten Salzsäure, nur ungefähr innerhalb einer Viertelstunde statt, denn in einer halben ist schon eine gleiche Menge von Zink aufgelöst. Ja aus diesem Ergebnifs geht auch mit Nothwendigkeit hervor, dafs, da in dem ersten Zeitmoment die Beschleunigung der Auflösung bei Anwendung einer Kette — wie der Augenschein zeigt — so überaus stark ist, so mufs ein zweiter Moment darauf folgen, in welchem die Auflösung so abnimmt, dafs sie von der, welche nunmehr vom Zink allein erfolgt, übertroffen wird, weil sonst in der kurzen Zeit von einer halben Stunde, in

welcher die Säure bei weitem noch nicht gesättiget ist, unmöglich eine gleiche Menge aufgelöst werden könnte. Um mich hievon durch einen Versuch zu überzeugen, suchte ich zuerst durch die in verschiedenen Zeitmomenten aufzufangende Luft, dann aber, was weit leichter und sicherer ist, durch die Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeit dieses Verhältnifs der Beschleunigung und Verzögerung auszumitteln. Wie bekannt, wird beim Auflösen der Metalle in Säuren, und namentlich beim Auflösen des Zinks in Salzsäure, Wärme frei, die natürlich im Verhältnifs mit der Auflösung steht. Ich stellte daher in den beiden hohen Cylindern, in welchen die Auflösung statt fand, zwei genau korrespondirende Thermometer und beobachtete folgende Temperaturveränderungen der Flüssigkeit, welche vor der Einwirkung 15° zeigte:

Zink allein.		Zink in Verbindung mit Platin.	
Nach der 1sten Minute	15,3°	Nach der 1sten Minute	16°.
— 2 —	16,0.	— 2 —	17,2.
— 3 —	17,0.	— 3 —	18,2.
— 5 —	18,5.	— 5 —	20,0
— 6 —	19,0.	— 6 —	21,3.
— 8 —	21,0.	— 8 —	23,0.
— 10 —	23,0.	— 10 —	25,0.
— 12 —	25,0.	— 12 —	27,0.
— 15 —	27,0.	— 15 —	27,9.
— 17 —	27,6.	— 17 —	27,9.
— 18 —	27,9.	— 18 —	27,8.
— 20 —	28,0.	— 20 —	27,6.
— 21 —	27,9.	— 21 —	27,3.
— 22,5 —	27,6.	— 22,5 —	27,0.
— 25 —	27,0.	— 25 —	26,0.
— 28 —	26,0.	— 28 —	25,0.

Was hingegen die bei der Auflösung zugleich stattfindende Luftentwickelung betrifft, so kommen hier folgende vier Fälle vor:

a) entweder die Luftentwickelung geht nach wie vor nur von dem sich auflösenden positiven Metall aus; oder

b) sie theilt sich auch dem negativen Metall mit, so dafs beide Luft entwickeln; oder

c) sie hört an dem auflösenden Metall auf, und erfolgt nur am negativen; oder

d) sie hört gänzlich auf, und das positive Metall, welches vor der Berührung Luft entwickelte, wird jetzt ohne alle Luftentwickelung aufgelöst, wie aus folgendem Verhalten der einzelnen Metalle, wenn sie unter den Säuren Platin berühren, deutlich hervorgeht.

6. Unter Salzsäure.

Bei Zink und Kadmium findet die Luftentwickelung von beiden Metallen, d. h. vom Zink oder Kadmium und Platin statt. Ebenso ist es, nur schwächer, beim Kobalt und auch beim Eisen und Kupfer, bei einer bestimmten Koncentration der Säure, der Fall.

Bei Zinn, Blei, Wismuth hört die Luftentwickelung von diesem Metalle auf, und erfolgt nur am Platin.

Bei Mangan hingegen erfolgt die Luftentwickelung nach wie vor beinahe nur von diesem Metall, indem nur eine sehr geringe Menge dem Platin mit getheilt wird.

7. Unter Salpetersäure

findet die Luftentwickelung bei Zink, Kadmium, Zinn, Wismuth, Kobalt und Kupfer an beiden Metallen statt.

Bei Blei hört sie an diesem Metalle auf, und setzt sich nur am Platin fort. Bei Mangan findet

wieder die Luftentwickelung gröfstentheils nur an diesem Metalle statt.

Beim Eisen hört bei einer bestimmten Koncentration der Säure alle Luftentwickelung, unter welcher die Auflösung früher erfolgte, auf.

8. Unter koncentrirter Essig- und Schwefelsäure wird die schwache Luftentwickelung, die, wie angegeben, nur von wenigen Metallen, bei Essigsäure nur von Zink erfolgt, dem Platin nicht mitgetheilt.

Das wesentliche Ergebnifs ist demnach, dafs Mangan unter keiner Säure die Luftentwickelung, unter welcher es aufgelöst wird, dem Platin mittheilt, dafs bei einigen Metallen, die bei der Auflösung viel Luft entwickeln, diese Entwickelung von beiden Metallen ausgeht, wie dieses besonders bei Zink und Kadmium der Fall ist; dafs hingegen bei einigen andern, die bei der Auflösung nur schwach Luft entwickeln, wie Zinn, Blei, diese Entwickelung nur vom Platin ausgeht, und dafs endlich Eisen und auch Blei, bei einer bestimmten Koncentration der Salz- und Salpetersäure, keine Luft mehr entwickeln, die sie vor der Berührung des Platins bewirkt haben.

Aufser diesem verdient endlich noch das negative Ergebnifs besonders hervorgehoben zu werden, dafs in allen den Fällen, in welchen die Auflösung der Metalle an und für sich ohne Luftentwickelung vor sich geht, auch bei Berührung des Platins keine statt findet; so namentlich nicht, wenn Silber, Antimon, Nickel, Arsenik unter Salpetersäure, oder Silber und Antimon unter Salzsäure, Platin berühren. Als Ausnahme mufs erwähnt werden, dafs, wie oben angegeben worden ist, Wismuth und Kupfer unter Salzsäure, bei bestimmter Koncentration, und unter sonst günstigen Umständen, in Berührung mit Platin Luft entwickeln, welches ohne diese Berührung nicht erfolgt.

Was hier vom Platin angegeben, findet im allgemeinen bei jedem andern Metalle, welches gegen das aufzulösende negativ-elektrisch ist, statt, und zwar selbst dann, wenn die Säure dieses negative Metall angreift, nur mufs dieses nicht stark und besonders nicht mit Luftentwickelung verbunden, umgekehrt aber die Luftentwickelung, mit welcher das positive Metall sich auflöst, stark sein. Daher kann z. B. unter Salzsäure das Verhalten von Zink und Kadmium selbst bei Anwendung vom Zinn als negatives Metall noch wahrgenommen werden; nur bei dem angegebenen Erfolg, nach welchem die Luftentwickelung am positiven Metall aufhört und zum negativen übergeht, wird ein bedeutend negatives Metall vorausgesetzt, so dafs z. B. Zinn unter Salzsäure dieses Verhalten nur beim Berühren von Platin, Gold, Silber, nicht aber beim Berühren vom Kupfer, Nickel u. dgl. zeigt.

9. Anders verhält es sich mit dieser dem negativen Metall mitzutheilenden Luftentwicklung, wenn die Berührung der beiden Metalle aufserhalb der Säure stattfindet, oder bei einer sogenannten Kette mit Zwischenraum.

So findet unter Salzsäure, unter diesen Umständen, die Luftentwicklung am Platin nur noch bei Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, aber nicht mehr bei Kupfer und Wismuth statt. Bei Zink allein erfolgt dann aufser am Platin, auch noch die Luftentwicklung am Zink. Weniger Unterschied findet bei Einwirkung der übrigen Säuren statt.

10. Dagegen hört bei allen jede Luftentwickelung am negativen Metall auf, wenn die beiden aufser der Säure verbundenen Metalle in zwei abgesonderte Gefäfse gestellt und diese beiden Flüssigkeiten durch einen Metallbogen verbunden werden, welchen die Säure nicht angreift, wie Platin oder Gold. So z. B. findet bei Anwendung einer Zink-

platinkette mit Salz- oder Salpetersäure nur Luftentwickelung am Zink, bei welchem sie natürlich an und für sich erfolgt, nicht aber an dem mit dem Zink aufser der Säure verbundenen Platin statt, noch auch an dem Ende des Platinbogens, welches in demselben Gefäfse mit dem Zink sich befindet. Nur in dem Falle, wenn dieses Platinende nahe beim Zink steht, so dafs es von der vom Zink aufströmenden Luft umgeben wird, dann steigen auch von diesem Ende Luftbläschen auf.

Ist hingegen der Verbindungsbogen von einem Metall, welches von der Säure angegriffen wird, dann ist die Wirkung ganz die angegebene wie bei der Kette mit Zwischenraum.

Das Ergebnifs dieser Versuche ist demnach folgendes: Was zuvörderst die chemische Wirkung der Säure oder das Produkt dieser Wirkung betrifft, so findet auch hier kein Unterschied bei Anwendung der Kette statt, indem kein Metall angegriffen oder aufgelöst wird, auf welches nicht die Säure an und für sich eben so einwirkt, auch bleibt die Menge des sich auflösenden Metalls unverändert dieselbe, nur wird diese Auflösung bei Anwendung der Kette anfangs beschleuniget. Die wesentliche Veränderung, die hier statt findet, ist die, dafs die Luftentwickelung, welche bei der Auflösung der meisten Metalle erfolgt, beim Berühren des negativen Metalls sich diesem entweder ganz oder zum Theil mittheilt; ja dafs sogar in einzelnen Fällen bei Anwendung der Kette die Auflösung ohne Luftentwickelung statt findet, welche an und für sich mit Luftentwickelung erfolgt. Wir sehen demnach hier eine wesentliche Veränderung, welche der Galvanismus, wenn auch nicht im Produkt, doch in den Erscheinungen, die diesen chemischen Prozefs begleiten, hervorbringt; dieses for-

dert allerdings zu einer tiefern Untersuchung über den Grund dieser Veränderung auf. Dabei mufs zunächst der Gesichtspunkt festgehalten werden, dafs, was auch der Grund dieser Ableitung der Luftentwickelung von dem positiven sich auflösenden zu dem negativen Metall sei, doch so viel gewifs ist, dafs diese Luftentwickelung durchaus nur vom positiven Metall aus entsteht — da sie durchaus quantitativ dieselbe ist, die das Metall an und für sich unter gleichen Umständen entwickelt — und auch im allgemeinen niemals an dem negativen Metall erfolgt, wenn nicht das positive an und für sich bei Einwirkung der Säure Luft entwickelt, von den wenigen Ausnahmen vor der Hand abgesehen.

Diese Untersuchung wird sich daher nur darauf beziehen, auszumitteln, ob der Grund der Luftentwickelung am negativen Metall eben diese negative Elektrizität — welche offenbar beim Berühren mit dem positiven frei wird — oder ob, von dieser elektrischen Spannung ganz abgesehen, die Luftableitung in andern physischen Eigenschaften der Metalle, wie etwa Wärmeableitung u. dgl. gegründet sei. Dafs im allgemeinen nach den aufgestellten Versuchen diese Ableitung nur entsteht, wenn das sich auflösende Metall ein mehr negativ-elektrisches berührt, kann aus dem Grunde kein Beweis für die elektrische Natur dieser Erscheinung sein, weil das Metall, an welchem die abgeleitete Luftentwickelung sich darstellen soll, nothwendig nicht selbst von der Säure angegriffen werden und dabei Luft entwickeln darf, diese geringere Oxydirbarkeit aber gewöhnlich im Verhältnifs mit dem mehr negativ-elektrischen Zustand der Metalle steht. Umgekehrt hingegen kann auch nicht das Verhalten des Mangans — welches selbst dem Platin die Luftentwickelung kaum mittheilt, so wie das einiger Metalle, wie des Eisens, Blei's, bei

welchem bei einer bestimmten Koncentration der Säure die frühere Luftentwickelung beim Berühren vom Platin aufhört — als Beweis gegen die elektrische Natur dieser Erscheinung angeführt werden.

Am sichersten wird natürlich der Beweis, dafs diese Erscheinung nicht auf dem elektrischen Gegensatz der Metalle beruht, geführt werden, wenn dargethan wird, dafs sie auch unter Umtänden statt findet, unter welchen dieser elektrische Gegensatz nicht wirken kann, wenn nämlich die beiden Metalle sich nicht berühren. Die oben in 10. aufgestellte Bemerkung, dafs bei Anwendung der Kette mit einem Verbindungsbogen von Platin u. dgl. nach welcher nur in dem Falle an dem mit dem Zink der Kette in der Säure sich befindenden Ende des Platinbogens die Luftentwickelung sich fortpflanzt, sobald die vom Zink aufsteigende Luft dieses Ende berührt, veranlafste mich zu folgendem Versuche:

In eine 6″ lange am untern Ende verschlossene Röhre wurden einige Stückchen Zink gethan, und ungefähr 4″ vom Zink entfernt ein breites Platinblatt so gestellt, dafs die vom Zink aufsteigende Luft dasselbe berühren mufste; dann wurde die Röhre mit verdünnter Salzsäure so weit gefüllt, dafs auch das Platinblatt ganz davon bedeckt war. Der Erfolg war vollkommen der erwartete: am Platinblatt sammelten sich die aufsteigenden Luftbläschen immer mehr an, bis es damit ganz bedeckt war, wornach von diesem 4 Zoll vom Zink entfernten Platinblatt eben so die Luftentwickelung statt fand, wie unten vom Zink; denselben Erfolg zeigten auch andere Metalle, die auf diese Art angewandt worden sind, namentlich auch Zinn und Bleiblatt; und wie überhaupt bei allen diesen Erscheinungen die verschiedene Natur der entwickelten Luft ohne Einflufs ist, so ist auch hier der Erfolg derselbe, wenn statt

der Salzsäure Salpetersäure angewandt und folglich Salpeterluft entwickelt wird.

Das Ergebnifs dieses Versuchs ist demnach folgendes:

die Metalle haben das Vermögen, die in einer Flüssigkeit aufsteigende, sich entwickelnde Luft aufzunehmen und weiter zu entwickeln, die Entwickelung fortzupflanzen,

ein Vermögen, welches, wie bekannt, die festen Körper überhaupt besitzen, die Metalle jedoch in einem unvergleichlich höhern Grade als die nicht metallischen Körper, welches vielleicht mit der Wärmeleitung in Beziehung stehet. Nun folgt freilich nicht mit Nothwendigkeit daraus, dafs dieses Vermögen der Metalle, welche hier die Luftentwickelung bewirken, zugleich der alleinige Grund jener Ableitung der Luft bei den sich berührenden Metallen sei, zumal als es bei dieser Ableitung ganz gleich ist, ob das negative Metall beim Berühren des positiven über oder unter demselben gestellt wird, dort hingegen die Fortpflanzung der Luft — wenigstens in dem angestellten Versuch — nur dann erfolgen kann, wenn sie vom positiven aufsteigend das negative berührt; (bei mit Luft gesättigten Flüssigkeiten hingegen ist es allerdings auch gleich, wo die Berührung derselben mit dem festen Körper ist) als ferner auch der Unterschied statt findet, dafs beim Berühren beider Metalle jedenfalls eine erhöhete Wirkung (Auflösung) wenn auch nur in der ersten Zeit statt findet, worauf aber das in die Flüssigkeit getauchte das positive nicht berührende Metall natürlich ohne Einflufs ist.

Aber diese Verschiedenheit berechtiget keinesweges bei wesentlich einer und derselben Erscheinung hier eine ganz verschiedene Kraft — nämlich den elektrischen Gegensatz der beiden Metalle — als

den Grund aufzustellen, sondern höchstens anzunehmen, dafs das allgemeine Vermögen der Metalle, die Luft fortzupflanzen, dann bedeutend erhöhet wird, wenn die Luftentwickelung von einem Metall ausgehet, welches zugleich mit einem andern mehr negativen verbunden ist und folglich mit demselben eine galvanische Kette bildet.

Aber selbst indem nach dieser Annahme der elektrischen Spannung zwischen den beiden sich berührenden Metallen ein wesentlicher Einfluſs auf die Luftfortpflanzung eingeräumt wird, so zeigt der folgende Versuch, dafs sie nur unter solchen Bedingungen erfolgt, die keinesweges zur Thätigkeitsäufserung dieser Spannung gehören, und woraus demnach hervorgeht, dafs sie selbst hiervon nicht der alleinige Grund sein kann.

Der Boden eines Glascylinders wurde mit einer Platinplatte belegt, darauf ein Zinkstab gestellt, dann eine gesättigte spezifisch schwere Salzauflösung, wie Kochsalz etc., ungefähr 1 bis 2 Zoll hoch in den Cylinder gegossen und darauf eine $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll hohe Lage von verdünnter Salzsäure geschichtet. Da, wo das Zink mit der Salzsäure in Berührung war, entwickelt es schnell Luft, ohne eine Spur dem Platin mitzutheilen. Dieses findet so lange statt bis die beiden Schichten Flüssigkeit sich dergestalt gemischt haben, dafs die Salzsäure auch auf den Theil des Zinks einwirkt, welcher in unmittelbarer Berührung mit dem Platin stehet, wo dann auch vom Platin Luftblasen aufsteigen.

Aus diesem Versuche geht als Bedingung dieser Fortpflanzung hervor, dafs sie nur dann statt findet, wenn entweder: das negative Metall an der Stelle das positive berührt, an welcher von diesem die Luftentwicklung ausgehet, oder wenn das negative Metall zugleich von der Schicht Flüssigkeit umgeben ist, in welcher die entwickelte Luft sich gleich-

sam angesammelt hat. Mit einem Worte, wir sehen, dafs selbst diese Luftableitung wenigstens zum Theil in der chemischen Anziehung theils der Flüssigkeit zur entwickelten Luft, gröfstentheils aber des Metalls zu der Säure begründet ist. Erfolgt nämlich die Auflösung unter starker Luftentwicklung, so wird das Metall gleichsam von der Luft eingehüllt und dadurch der Einwirkung der Säure entzogen, beim Berühren eines andern von der Säure nicht angreifbaren Metalls, wird diese Luft abgeleitet und das Metall nun wieder der Einwirkung der Säure ausgesetzt. Daher findet besonders diese Ableitung bei starker Luftentwicklung statt und nimmt mit der Fläche des negativen Metalls zu. Daher stehet sie auch im Verhältnifs mit der Beschaffenheit des negativen Metall's, in wie fern es ganz und gar nicht oder in verschiedenem Grade von der Säure angegriffen wird. Daher ist ferner bei einer starken Luftentwicklung die Ableitung nicht vollständig, sondern erfolgt nach wie vor, so wie vom negativen, so auch vom positiven Metall; wo sie hingegen schwächer ist, hört sie nach dem Berühren beim letztern ganz auf, und endlich wo sie sehr schwach und langsam erfolgt, wie in koncentrirter Schwefel- und Essigsäure, bleibt sie am positiven Metall ohne sich dem negativen mitzutheilen, was bei der Schwefelsäure zum Theil auch in der Koncentration der Säuren seinen Grund haben mag, indem sie die entwickelte Luft nicht aufzunehmen und eine kürzere oder längere Zeit zu behalten im Stande ist, wie es bei wässrigen Flüssigkeiten geschiehet, welches aber, wie oben angegeben, eine vorzügliche Bedingung der Ableitung ist. *).

*) Ueber die Zeit, in welcher die wässrige Flüssigkeit die aufgenommene Luft zu behalten im Stande ist, stellte ich folgenden Versuch an:

Dafs das Mangan, das einzige Metall, die bei der Auflösung stattfindende Luftentwicklung ebenfalls kaum dem Platin mittheilt, davon ist ebenfalls der Grund, dafs die Luft in sofern sich schwach entwikkelt als sie in sehr feinen Bläschen — wie Staub — in die Höhe steigt. Vielleicht ist auch die unreine Beschaffenheit des von mir gebrauchten Mangans mit der Grund dieses Verhaltens, indem bei Einwirkung der Säure sich schnell Kieselerde ausscheidet, wodurch, so wie die Einwirkung der Säure auf das Mangan, so auch die Ableitung der Luft verhindert werden mufs.

Dafs endlich Eisen bei einer bestimmten Koncentration der Salpetersäure keine Luft mehr entwickelt, die vor dem Berühren des Platins stattfindet, das ist in der Erhöhung der Wirksamkeit und in

---

In verdünnte Schwefel- und Salzsäure liefs ich einen Zinkstab ungefähr einige Minuten oder so lange stehen, als die Luftentwicklung stark war. Dann wurde er herausgenommen und die Zeit bestimmt, bis die von der aufgenommenen Luft ganz trübe gewordene Säure wieder klar wurde, wozu nach verschiedenen Umständen ½ bis 2 Minuten erforderlich sind. Diese Umstände nämlich sind aufser der Koncentration der Säure die Fläche des Zink's, besonders aber die Höhe der Flüssigkeit; je höher nämlich die Säule derselben ist, desto mehr Zeit ist erforderlich, um die aufgenommene Luft zu entwickeln, vorausgesetzt, dafs man die Säure auf das Zink so lange einwirken läfst, bis selbst die unterste Schicht von der aufgenommenen Luft ganz getrübt ist. Die Erscheinung selbst ist folgende: sobald das Zink viel Luft entwickelt, so wird ein Theil davon von der obersten Flüssigkeit zurückgehalten und diese dadurch getrübt, mit der fortgesetzten Luftentwicklung theilt sich von der obern Schicht immer tiefer und tiefer die Trübung mit, als wenn ein mechanisch gelöster fester Körper niedersinke, bis selbst die unterste Schicht ganz trübe d. h. mit Luft gemengt ist. In einem Versuch mit Schwefelsäure = 1: 10 mit Wasser verdünnt, die in einem 2″ im Durchmesser weiten Cylinder 3″ hoch stand, dauerte es mehr als 1 Minute bis die getrübte Flüssigkeit sich *aufhellte.*

dem Verhalten dieses Metall's zur koncentrirten Salpetersäure gegründet, nach welcher es ohne Luftentwicklung sich auflöst; die erhöhete Wirksamkeit bestehet hier darin, dafs die bis zu einem bestimmten Grade verdünnte Säure nunmehr gleichsam wie die koncentrirte wirkt.

Es war zu vermuthen, dafs so wie diese Fortpflanzung der Luft vom positiven zum negativen, sie auch, obgleich in weit schwächerm Grade, an demselben sich auflösenden Metall von der Stelle, an welcher die Auflösung erfolgt, zu einer andern, an welcher sie (noch) nicht stattfindet, erfolgen wird; folgender Versuch bestättiget die Vermuthung:

In einem Cylinder wurde Salzsäure, auf diese 4—5″ hoch eine Mischung von Wasser und Weingeist geschichtet, dann ein Zinkstab hineingestellt; die von unten, wo die Salzsäure auf das Zink einwirkte, aufsteigende Luft theilte sich schnell dem ganzen von der Flüssigkeit bedeckten Zinkstab mit, so dafs sich auch von dem obersten Theil eben so stark wie von dem untersten Luftblasen entwickeln.

Dieses giebt die Erklärung über das verschiedene Verhalten mehrerer Metalle zur Salpetersäure, wenn sie als Stab, oder im zertheilten Zustande angewandt werden; den abgesehen, dafs der gepulverte Zustand überhaupt die Luftentwicklung sehr begünstiget und erhöhet, was hingegen bei einem glatten Stab nicht der Fall ist, so findet in dem letztern Falle auch noch die Ableitung von einem Theile zum andern statt, wodurch die Verbindung der freiwerdenden Salpeterluft mit dem Sauerstoff der Atmosphäre sehr begünstiget und dadurch das Wahrnehmen einer Luftentwicklung verhindert wird.

Was nun zuletzt die Ausnahmen betrifft, indem nämlich Wismuth und Kupfer beim Berühren des Platins unter Salzäure Luft entwickeln, welches sie an und für sich nicht bewirken, so hatte ich zwar

bereits bemerkt dafs diese Luftentwicklung nur in den ersten Minuten statt findet dann aber gänzlich aufhört, obgleich die Säure auf Wismuth und Kupfer beim Zutritt der Luft nach wie vor noch stark einwirkt und die Metalle auflöst. Aber dieses gab lange noch keinen genügenden Aufschlufs um den Widerspruch aufzuheben welcher in diesem abweichenden Verhalten und der aufgestellten Theorie liegt, indem wir hier, wenn auch in diesen seltenen Fällen und nur in der ersten Zeit, offenbar eine Wirkung der galvanischen Kette wahrnehmen, die von den Metallen allein nicht hervorgebracht wird; und zwar würde diese Wirkung darin bestehen, dafs während diese Metalle, wie bekannt, nur in sofern in Salzsäure aufgelöst werden können, als sie sich auf Kosten der atmosphänischen Luft oxydiren, hier die Auflösung durch Zersetzung der Salzsäure oder des Wassers derselben erfolgt, indem die entwickelte Luft wahrscheinlich Wasserstoffluft ist, und wir hätten demnach eine Wasserzersetzung durch die galvanische Kette, welche vom positiven Metall derselben allein nicht bewirkt werden kann, also ganz das Entgegengesetzte von dem, was nach der entwickelten Theorie behauptet werden mufs. Ich sah mich daher vorzüglich veranlast die nähern Umstände unter welchen diese Erscheinung erfolgt auszumitteln, und da ergab es sich, dafs:

1. die Luftentwicklung von der Fläche des Platins abhängt, und nur statt findet wenn sie die Berührungsfläche des Wismuths und des Kupfers weit übertrifft; dagegen hört die Luftentwicklung auf, wenn das unter der Salzsäure liegende Platinblättchen nicht bedeutend gröfser als die Fläche des Wismuths oder Kupfers ist, die das Platin berührt. Dafs dieses in keinem anderm Falle statt findet versteht sich von selbst, denn wenn auch, wie angegeben, die Luftentwicklung am negativen Metall im Verhältnifs mit

seiner Fläche steht, so hört sie doch niemals auf, so sehr sie auch — diese Fläche — von der des positiven übertroffen wird.

Nach diesem Ergebnifs war es natürlich, dafs ich auch untersuchte, ob bei andern negativen Metallen unter den obwaltenden Umständen ein ähnlicher Erfolg statt findet, und da zeigte es sich, dafs

2. aufser Platin kein anderes Metall, weder Silber noch Gold, diese Luftentwickelung im geringsten bewirken, obgleich das Gold — wie in der Folge aus mehreren Versuchen hervorgehen wird — mehr negativ als Platin ist. Nach diesem Ergebnifs ist der Widerspruch, welcher zwischen diesem ganz speziellen Verhalten der beiden positiven Metalle beim Berühren des einzigen negativen — Platin — unter dieser einzigen Säure — Salzsäure — und meiner Theorie statt findet, jedenfalls sehr unbedeutend, wenn auch vorläufig keine Erklärung dieser Anomalie gegeben werden kann.

Dritter Abschnitt.

Ueber Metallreduction durch einfache Ketten.

A. Ohne Zwischenraum.

Zur nähern Prüfung des in der ersten Abhandlung: Kritik einiger Erscheinungen etc. (S. oben S. 47) aufgestellten Gesetzes, dafs die Wiederherstellung der Metalle aus ihren Auflösungen nur dann durch die galvanische Kette bewirkt wird, wenn das positive Metall dieser Kette an und für sich die Reduction zu bewirken im Stande ist, wurden folgende Versuche mit der wirksamsten Kette, d. h. mit der ohne Zwischenraum und deren negatives Metall Platin oder Gold war, dergestalt angewandt, dafs auf

dieses negative Metall die Auflösung gegossen, und das positive durch diese Flüssigkeit hindurch auf das negative gestellt wurde.

Von den erhaltenen Ergebnissen lasse ich natürlich die positiven, d. h. diejenigen, welche eben diesem Gesetze gemäfs auch unter weniger günstigen Bedingungen erfolgen, ganz unerwähnt, und zeige nur die negativen an, durch welche dieses Gesetz vollkommen bestätiget wird.

1. Salpetersaures Kupfer im neutralen Zustande wird weder von Antimon noch von Wismuth reducirt. Bei viel freier Säure bewirkt das letztere Reduction, was aber um so weniger diesem Gesetze entgegen ist, als ja Wismuth bei erhöheter Temperatur — wie oben angegeben worden ist — in geringem Grade das Kupfer aus dieser Auflösung zu reduciren im Stande ist.

2. Salpetersaures Blei wird auch unter diesen Umständen nur unbedeutend vom Zinn, und Chlorzinn nur schwach vom Blei wieder hergestellt.

3. Salpetersaures Nickel wird, aufser vom Eisen, von keinem andern Metall; und

4. Kobaltauflösung auch nicht vom Zink reducirt.

5. Neutrales salpetersaures Silberoxyd bleibt in Berührung von Eisen unverändert. Das Silbersalz krystallisirt auf dem Platin, ohne eine Spur von reducirtem Silber zu zeigen.

6. Eben so bleibt neutrales salpetersaures Quecksilber bei Einwirkung von Eisen.

7. Wasserfreies Zinnchlorid (*Spiritus Libavii*).

8. Essigsaures Zinnoxydul, so wie

9. die Auflösung solcher Metallsalze im Weingeist, welche nicht reducirt werden, wie essigsaures und salpetersaures Blei und Zinnchlorid, bei

bei Einwirkung von Zink verbunden mit Platin unverändert.

B. Reduction der Metallsalze durch einfache Ketten mit Zwischenraum.

Bei diesen Ketten, bei welchen nämlich die beiden Metalle aufserhalb der Flüssigkeit zu einem Bogen verbunden sind, dessen beide Enden in eine und dieselbe Flüssigkeit — also in eine und dieselbe Metallauflösung — gestellt werden, findet durchaus dieselbe Wirkung wie bei der Kette ohne Zwischenraum statt, so dafs immer die Reduction des Metallsalzes erfolgt, sobald das positive Metall dieser Kette von der Art ist, dafs es das Metallsalz reducirt. Auch ist es ohne wesentlichen Einflufs, ob diese beiden Metallenden unmittelbar von der Metallauflösung umgeben werden, wie weit sie in der Flüssigkeit von einander abstehen, und wie entfernt die entgegengesetzten aufserhalb der Flüssigkeit verbundenen Enden von der Flüssigkeit selbst sind, oder ob sie durch Körper von einander getrennt sind, die ein Durchströmen der Flüssigkeit gestatten, wie namentlich durch thierische Blase, Papier, Asbestfaden, Haarröhrchen u. dgl., daher ist es ferner ohne Einflufs, wenn das positive Metall anfangs gar nicht von der Metallauflösung, sondern etwa von Wasser umgeben ist, indem durch die thierische Blase u. dgl. die Metallauflösung nach einiger Zeit zu dem positiven Metall strömt. Alle diese Umstände bewirken nur mehr oder weniger eine Verzögerung, niemals aber ein Aufhören der Reduction, welche bei der unmittelbaren Kette, oder von dem positiven Metall an und für sich statt findet. Ja in manchen seltenen Fällen findet sogar — wie ich gezeigt habe — unter diesen die Wirkung verzögernden Umständen eine Reduction statt, die bei der unmittelbaren Kette, und folglich von der [illegible]iven Metall allein, kaum

zu bewirken ist, wie von salpetersauren Blei und Chlorzinn durch Eisen.

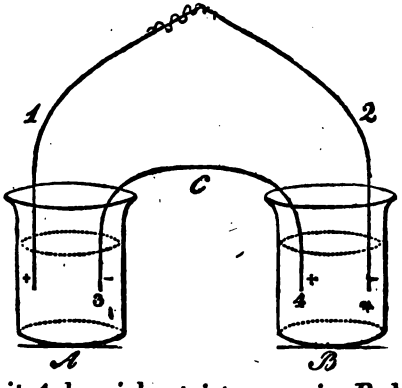
C. Reduction der Metalle durch Ketten mit Zwischenraum, bei welchen die beiden Enden der Metalle nicht durch Körper, welche ein Durchströmen der Flüssigkeit gestatten, sondern durch einen Metallbogen verbunden sind.

Nach einem zweiten a. a. O. von mir aufgestellten Gesetze kann die einfache Kette nur dann die Reduction bewirken, wenn die Metallauflösung in unmittelbarer, wenn auch gehemmter Berührung mit dem positiven Metall steht. Daher wenn sie durch thierische Blase etc. von der das Zink umgebenden Flüssigkeit getrennt ist, nicht aber wenn diese Trennung durch ein Metall geschieht.

Bei der Aufstellung dieses Gesetzes setzte ich natürlich voraus, dafs, so wie das Metall, welches die beiden Flüssigkeiten verbindet, wozu ich ein für allemal Platin anwandte, anstatt der thierischen Blase dienen soll, so sollten auch die beiden Flüssigkeiten von der Beschaffenheit sein, wie bei Anwendung der thierischen Blase, d. h. das positive Metall der Kette soll vom Wasser, und das negative von der Metallauflösung umgeben sein, nicht aber dafs beide Metalle in die Metallauflösung gesetzt werden. Es war daher ein, obgleich sehr verzeihliches, Mifsverständnifs von Rose, wenn er zur Widerlegung dieses Gesetzes den Versuch so anstellte, dafs beide Metalle der Kette in eine und dieselbe Metallauflösung, nur in zwei abgesonderten Gefäfsen, die durch einen homogenen Bogen verbunden sind, gestellt wurden. Von welchem Einfluſs dieser Umstand auf den Erfolg ist, werden die folgenden Versuche zur Genüge zeigen, so wie von welchem noch gröfserm Einfluſs die Verschiedenheit

des zum homogenen Bogen angewandten Metalls ist; und diesemnach wird allerdings dieses aufgestellte Gesetz manche Modification erhalten. Die folgenden Versuche zur Prüfung dieses Gesetzes sind demnach zunächst in der Art angestellt worden, dafs die beiden Metalle der Kette — es wurde die wirksamste angewandt, nämlich Zink und Platin — die an dem einen Ende verbunden waren, mit ihrem zweiten Ende in zwei nebeneinanderstehende Gläschen gestellt wurden, deren Flüssigkeit durch einen Platinbogen verbunden war. Die Flüssigkeit, die das Platin der Kette umgab, war die Metallauflösung selbst, das Zink hingegen wurde in Wasser oder in eine wässrige Säure gestellt.

Um die Ergebnisse bestimmt und mit wenigen Worten angeben zu können, soll beistehende Figur dienen. *A* und *B* bedeuten die beiden Gefäfse, und zwar *A* das, worin die Flüssigkeit enthalten ist, welche das Zink, überhaupt das + Metall, umgiebt,



welches mit 1 bezeichnet ist, so wie *B* das, worin die Flüssigkeit ist, die das Platin, überhaupt das — Metall der Kette, 2, umgiebt. *C* stellt den homogenen Bogen dar, dessen Enden, und zwar das dem Zink gegenüberstehende mit 3, so wie das mit dem Platin der Kette in einer Flüssigkeit sich befindende

mit 4 bezeichnet ist. Dafs das erstere, 3, zugleich negativ, wie das letztere, 4, positiv wirkt, versteht sich von selbst.

Das Ergebnifs der mit allen leicht zu reducirenden Metallsalzen angestellten Versuche bestätigte vollkommen meine früheren Angaben, denn:

1. Bei Anwendung von Wasser, welches das Zink umgab, fand keine Reduction statt, einzig und allein die Goldauflösung ausgenommen.

2. Bei Anwendung verdünnter Säuren — Salz- oder Salpetersäure — am Zink, erfolgt sie, aufser bei Gold, nur noch bei salpetersaurem Silber, aber so schwach, dafs erst nach langer Einwirkung von wenigstens 6 — 8 Stunden, das reducirte Silber wahrgenommen werden kann, aber aufser diesem bei keinem andern Metallsalz *).

3. Bei Anwendung koncentrirter Schwefelsäure am Zink erfolgt ebenfalls — wie bei Anwendung von Wasser — einzig und allein die Reduction der Goldauflösung, aber bei weitem langsamer und schwächer als beim Wasser.

Im allgemeinen ist der Erfolg nur wenig verschieden, wenn auch das Zink der Kette mit der Metallauflösung in Berührung steht, indem dann

4. aufser der salpetersauren Silberauflösung, die schnell und stark reducirt wird, nur noch die Reduction der Palladiumauflösung, des schwefelsauren Silbers und des salpetersauren Quecksilberoxyduls am Platin erfolgt.

So wie bei diesem Ergebnisse (4) die das Zink umgebende Metallauflösung, obgleich nur in diesen

---

*) Bei einem Versuch erfolgte auch eine schwache Reduction des Kupfers, was ich aber bei wiederholten Versuchen nicht wieder wahrgenommen habe. Vielleicht erfolgte diese Reduction durch Spuren von Metallen, welche das Kupfer reduciren und die am Platin hafteten.

drei Fällen insofern von wesentlichem Einfluſs ist, daſs die Reduction derselben am negativen Platin der Kette statt findet, welche sonst, wenn das positive Zink vom Wasser oder einer wässrigen Säure umgeben ist, nicht erfolgt wäre, so üben auch einige wenige andere Metallauflösungen, die das positive Metall umgeben, einen wichtigen Einfluſs auf die Reduction derjenigen Metallauflösung aus, welche mit dem negativen Platin in Berührung ist. So bewirkt

5. schwefelsaures Silber am Zink nur die Wiederherstellung des salpetersauren und schwefelsauren Silbers und der Palladiumauflösung am Platin der Kette. Zugleich zeigen die beiden Enden des homogenen Platinbogens ihre entgegengesetzte Natur, indem z. B. an dem negativen (*A* 3), folglich von der schwefelsauren Silberauflösung umgebenen Ende ebenfalls die Reduction des Silbers bewirkt, das in der Silberauflösung sich befindende positive Ende (*B* 4) hingegen mit Silbersuperoxyd überzogen wird.

6. Salpetersaures sowohl als schwefelsaures Kupferoxyd sind in dieser Beziehung von gleicher Wirkung wie die salpetersaure und schwefelsaure Silberauflösung; d. h. wenn sie das Zink umgeben, so erfolgt ebenfalls die Reduction der Palladiumauflösung des salpetersauren und des schwefelsauren Silbers am negativen Platin. Den gröfsten Einfluſs übt endlich die Goldauflösung aus, indem sie

7. mit Zink in Berührung gesetzt, nicht nur die Reduction der in 4, 5 und 6 angegebenen Metallsalze bei weitem beschleuniget, sondern auch die des salpetersauren und schwefelsauren Kupfers bewirkt. Auf die übrigen Metallauflösungen hingegen, wie namentlich die des Platins, Zinns, Bleis, Tellurs, Wismuths und Antimons ist auch die Goldauflösung ohne Einfluſs, d. h. diese Metallsalze bleiben unter diesen Umständen unverändert, selbst wenn das Zink eine

lange Zeit hindurch mit der Goldauflösung umgeben wird, wobei natürlich, da das Zink das Gold schnell reducirt, die Goldauflösung von Zeit zu Zeit ersetzt werden muſs. Dabei ist jedoch zu bemerken, daſs in diesem Falle, wenn auch keine Reduction am Platin der Kette erfolgt, dennoch das negative von der Goldauflösung umgebene Ende des homogenen Bogens (3) ebenfalls das Gold reducirt, so wie an dem entgegengesetzten positiven Ende (4) Luftentwickelung statt findet; was hingegen bei den andern Metallsalzen, die das Zink umgeben, wenn nicht zugleich die Reduction am Platin der Kette erfolgt, nicht der Fall ist. Bei Silber-, Zinn- und Bleisalzen findet zwar etwas Aehnliches statt, indem sich das dem Zink gegenüberstehende Platinende des Bogens ebenfalls nach einiger Zeit mit Silber, Zinn oder Blei belegt, jedoch mit dem Unterschiede, daſs diese Wirkung erst dann erfolgt, wenn die Dendriten dieser Metalle, die sich am Zink anlegen, dieses Ende des Platinbogens berühren; eine Erscheinung, die auch ohne galvanische Kette insofern statt findet, als, wenn in die Auflösung dieser Metalle auſser dem reducirenden Zink zugleich noch irgend ein Metall gestellt wird, welches an und für sich keine Reduction bewirkt, wie Platin, Gold, auch Graphit, und bei salpetersaurem Silber selbst Eisen, (ohne daſs jedoch diese Metalle das reducirende Zink berühren) sich Dendriten an diese Metalle anlegen, sobald die vom Zink ausgebildeten diese Metalle berühren, so daſs von dieser Zeit an die Reduction des Silbers, Zinns etc. auch an diesen Metallen statt findet, oder richtiger, daſs das reducirte Silber etc. sich an diesen Metallen anlegt.

Weit gröſser als der angegebene ist der Einfluſs, welchen die aus verschiedenen Metallen gebildete Kette ausübt, so daſs

a) die Goldauflösung

1. bei Anwendung von Wasser, welches das positive Metall umgiebt, nur eben dann reducirt wird, wenn das positive Metall Zink, nicht aber wenn es ein anderes Metall, wie Kadmium, Blei, Zinn, Eisen etc. ist. Dasselbe gilt auch von der Anwendung der koncentrirten Schwefelsäure.

2. Bei einer wässrigen, das positive Metall umgebenden Säure hingegen erfolgt die Reduction des Goldes, wenn zum positiven Metall jedes andere das Gold reducirende angewandt wird, also selbst bei einer Silberplatinkette, wenn das Silber von verdünnter Salpetersäure umgeben ist, wobei jedoch die Reduction äufserst langsam erfolgt, so dafs erst nach 24 Stunden Spuren von reducirtem Golde sichtbar sind.

3. Was sich nach diesem zweiten Resultat von selbst ergiebt, ist, dafs bei Anwendung der wässrigen Auflösungen eines jeden Metallsalzes, welches (wie vorhin Säure und Wasser) das positive Metall umgiebt, und von demselben reducirt wird, ebenfalls die Reduction bewirkt wird, von welcher Natur auch das positive Metall der Kette sei.

Dafs bei der Goldauflösung zum negativen Metall kein anderes als, aufser Platin, noch Gold angewandt werden kann, versteht sich von selbst, und die Wirkung ist bei Anwendung des Goldes ganz dieselbe, wie beim Platin.

b) Silberauflösung, und zwar salpetersaure und schwefelsaure, wird

1. bei Anwendung der eben in 5 und 6 angegebenen Flüssigkeiten am + Metall, nämlich salpetersaures und schwefelsaures Silber und Kupfer, nur reducirt, wenn das positive Metall der Kette Zink, nicht aber wenn es irgend ein anderes Metall ist.

2. Wird hingegen das + Metall von der Goldauflösung umgeben, so kann es aufser Zink auch

Kadmium, Zinn, Blei und Eisen, aber weder Wismuth, Antimon noch Kupfer sein.

Zum negativen Metall kann hier, aufser Platin und Gold, auch Palladium und Silber angewandt werden, wobei der Erfolg wesentlich derselbe ist.

c) Unter denselben Umständen, wie die Reduction des Silbers, erfolgt auch die des Palladiums.

d) Bei den übrigen Metallauflösungen, die unter den aufgestellten Umständen, und namentlich nur, wenn das positive Metall von der Goldauflösung umgeben wird, Reduction erleiden, wie salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd, erfolgt sie nur dann, wenn das positive Metall Zink ist.

Das gesammte Ergebnifs wäre demnach, dafs das aufgestellte Gesetz in der That nur sehr wenige Ausnahmen erleidet, indem aufser der Reduction des Goldes unter den günstigsten Umständen, die hier erörtert worden sind, nur noch Palladiumauflösung, salpetersaures und schwefelsaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd reducirt werden, aber kein anderes von den auf gewöhnlich chemischem Wege leicht reducirbaren Salzen, wie die des Zinn's, Blei's, Tellurs etc.

Ganz anders aber ist der Erfolg bei verschiedener Beschaffenheit des homogenen Bogens, wie aus Folgendem hervorgeht.

D. Reduction der Metalle durch Ketten, bei welchen der homogene Bogen, der die Flüssigkeiten verbindet, ein Metall ist, welches die angewandte Metallauflösung selbst zu reduciren vermag, oder überhaupt von der Flüssigkeit stark angegriffen wird.

In diesem Falle gestattet der homogene Bogen *ganz* wie die thierische Blase die Metallreduction, so

dafs sie eben so gut erfolgt, wenn das positive Metall von einer wässrigen Säure als wenn es von der Auflösung desselben Metalls oder selbst von der Goldauflösung umgeben ist; auch kann im allgemeinen zum positiven Metall der Kette jedes andere Metall genommen werden, welches das aufgelöste zu reduciren vermag, ganz so wie es bei Anwendung der thierischen Blase der Fall ist, nur mit dem einzigen Unterschiede, dafs hier auch die Reduction erfolgt, wenn Wasser das + Metall umgiebt, die hingegen beim Metallbogen nicht statt findet.

Um bei diesen mannigfaltigen Kombinationen der Ketten sowohl, als der Verbindungsmetalle einen allgemeinen Gesichtspunkt aufzustellen, wird Folgendes vorausgeschickt.

Zu einem homogenen Bogen kann

1. aus der Reihe der Metalle jedes angewandt werden, welches das aufgelöste zu reduciren im Stande ist.

2. Das aufgelöste Metall selbst, insofern es im allgemeinen von der Metallauflösung noch angegriffen wird, besonders aber, in wie fern es unter vorzüglich günstigen Umständen selbst die Auflösung zu reduciren vermag.

3. Ein Metall, welches zwar mehr negativ-elektrisch oder weniger oxydirbar als das aufgelöste ist, aber dennoch von der Auflösung angegriffen und folglich — wenn auch in sehr geringem Verhältnifs — aufgelöst wird. Als ein solches Metall habe ich bei meinen bisherigen Versuchen in dieser Beziehung nur das Silber in Rücksicht seines Verhaltens zu den Kupfer- und oxydirten Eisensalzen, so wie das Kupfer hinsichtlich seines Verhaltens zu den Eisensalzen und zu einigen salzsauren Metallen, Chlormetallen, angetroffen *).

*) Nach dem oben S. 90 unter 10. Angegebenen müfste die

Dieses gilt jedoch nur, wenn bei Anwendung des Platins als negatives Metall, Zink als positives genommen wird, hingegen bei einem weniger positiven Metall als Zink, wird

4. die Anzahl der Metalle, die zu homogenen Bogen angewandt werden können, mehr und mehr verringert; oder, mit einem Worte, das Metall des homogenen Bogens muſs entweder von gleicher Beschaffenheit mit dem positiven der Kette sein, aber nicht mehr positiv, jedoch nur aus dem Grunde, weil dann die Wirkung in beiden Gefäſsen nur von diesem ausgehen und am negativen Metall der Kette nicht deutlich wahrzunehmen sein wird, oder es muſs mehr negativ als das positive der Kette sein, aber nur bis zu einem bestimmten Gliede in der Metallreihe, indem bei einem noch mehr negativen gar keine Wirkung der Kette statt findet.

Nach dieser allgemeinen Bestimmung möge hier zur Bestätigung derselben das Verhalten einiger Metallsalze angeführt werden:

1. salpetersaures oder schwefelsaures Kupfer wird bei Anwendung der Zinkplatinkette — wenn der homogene Bogen von Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Wismuth und selbst von Kupfer und Silber ist, am Platin der Kette reducirt.

Bei einer Bleiplatinkette hingegen erfolgt nur noch die Reduction, wenn der Verbindungsbogen von den angegebenen Metallen bis zum Kupfer ist; bei Kupfer selbst ist die Reduction sehr schwach, beim Silber findet sie gar nicht statt.

Bei einer Zinnplatinkette findet keine Re-

---

ses noch bei einigen andern Metallen der Fall sein. Vielleicht ist der Grund, daſs ich bei keinem andern diesen Erfolg wahrnahm, weil ich die Versuche nicht lange genug, mehrere Wochen hindurch, fortgesetzt habe.

duction mehr statt, wenn der Verbindungsbogen von Kupfer ist.

Bei diesem Erfolg ist es ohne Einflufs, ob das positive Metall der Kette ebenfalls von schwefelsaurem Kupfer oder von einer verdünnten Säure umgeben ist, nur wird natürlich das negative Ende des Bogens (3) ein verschiedenes Verhalten zeigen. Im ersten Falle nämlich bewirkt es, wie das positive Metall der Kette, Reduction des Kupfers, und wird daher von Kupfer überzogen, in dem zweiten hingegen wird es, nach der verschiedenen Natur der Kette, entweder von der Säure mit angegriffen, — oxydirt, — oder es reducirt das in der Säure sich auflösende positive Metall. Das zweite positive Ende des Bogens (4) bewirkt entweder, wenn das Metall der Auflösung von der Art ist, die Bildung des Superoxyds, oder es wird selbst an diesem positiven Ende aufgelöst, gleich viel, ob an und für sich oder indem es das Metallsalz reducirt — bei schwefelsaurem Kupfer erfolgt das letztere, wenn ein die Kupfersalze leicht reducirendes Metall, das erstere, wenn Silber zum homogenen Bogen angewandt wird. Dadurch mufs aber auch natürlich die Wirkung des negativen Metalls der Kette sich bedeutend ändern, indem mit der zunehmenden Auflösung des Metalls, welches zum homogenen Bogen dient, entweder neben dem des angewandten Metallsalzes auch dieses Metall reducirt wird, oder die Reduction des angewandten Salzes hört ganz auf, und nur die des aufgelösten vom homogenen Bogen findet statt. Bei schwefelsaurem Kupfer findet das erste bei Anwendung aller Metalle (als Verbindungsbogen) statt, die das Kupfer reduciren, d. h. das am negativen Metall der Kette wiederhergestellte Kupfer wird immer mehr und mehr zugleich mit dem Metall dargestellt, welches sich vom positiven Ende des Bogens aus, (4) in der Flüssigkeit, dem schwefelsauren Kupfer

auflöst, wie mit Zink, Zinn, Blei etc. Die letzte Wirkung hingegen ist bei Anwendung eines Silberbogens allein wahrzunehmen; hier nämlich hört nach kurzer Zeit alle Reduction des Kupfers am Platin der Kette auf, und es erfolgt nur die des Silbers, welches sich in derselben Flüssigkeit am + Ende (4) aufgelöst hat *).

2. Bei salpetersaurem Silber findet die Reduction statt, sobald die Kette von der Art, dafs sie das Silber reducirt, d. h. sobald das positive Metall derselben diese Reduction bewirkt und zum Verbindungsbogen entweder ebenfalls ein Metall aus dieser Reihe oder auch Silber angewandt wird; demnach selbst bei einer Kette von Kupfersilber und Silber zum homogenen Bogen. Dagegen findet keine Reduction statt, wenn Eisen die Flüssigkeit verbindet, und zwar selbst nicht bei der Zinkplatinkette.

3. Palladiumauflösung verhält sich ganz wie Silberauflösung nur mit dem Unterschied, dafs bei Anwendung des Eisens zum homogenen Bogen die Reduction eben so gut erfolgt, wie bei Anwendung eines andern Metalls.

4. Salpetersaures Blei wird nur noch reducirt, wenn der homogene Bogen von einem das Blei reducirenden Metall oder Blei oder Zinn ist, so dafs selbst bei Blei als Bogen die Reduction noch bei einer Zinkkupfer- oder Zinkbleikette erfolgt.

5. Ebenso wie Bleisalpeter, verhält sich auch Chlorzinn. Bei Anwendung von Eisen, Kupfer etc. als homogener Bogen findet demnach keine Reduction des Zinn's, selbst bei der Zinkplatinkette, wohl aber (am negativen Platin (2) der Kette) die Reduction des am positiven Ende des Bogens (4) aufgelösten Kupfers statt, so wie am negativen Ende

*) Ganz so wie auch Rose das Resultat dieses Versuches in v. Grothufs Forschungen angiebt.

dieses Kupferbogens (3) die Reduction des aufgelösten + Metalls der Kette (1) also selbst des Zink's erfolgt.

6. Salzsaures Eisenoxyd wird bei Anwendung einer Zinkplatinkette am Platin reducirt, wenn zum homogenen Bogen Zink, Zinn, Blei und selbst Kupfer angewandt wird.

So wie diese Ergebnisse den angegebenen Bestimmungen über die Beschaffenheit des homogenen Bogens vollkommen entsprechen, so dafs die Reduction nur dann erfolgt, wenn dieses Metall von der Flüssigkeit angegriffen wird, gleichviel ob es an und für sich leicht oder schwer oxydirbar ist, daher das Eisen bei salpetersaurem Silber, Blei und Chlorzinn die Reduction verhindert, hingegen Silber bei salpetersaurem Silber, Palladium und Kupfersalzen, und selbst bei salzsaurem Eisenoxyd, die Reduction gestattet, obgleich in jedem Falle jenes — das Eisen — zu den leicht oxydirbaren, dieses hingegen — das Silber — zu den sehr schwer oxydirbaren gehört, so dienen sie auch dazu, um für alle übrigen Metallsalze zu bestimmen, bei welchem Metall, als homogener Bogen angewandt, die Reduction erfolgen wird, und bei welchem nicht. Und so kann auch umgekehrt bei der nicht statt findenden Reduction mit Sicherheit geschlossen werden, dafs das zum homogenen Bogen dienende Metall die angewandte Metallauflösung nicht zu reduciren im Stande ist, wobei natürlich vorausgesetzt werden mufs, dafs die gebrauchte Kette eine reducirende ist.

Was nun die Theorie dieser Erscheinungen betrifft, so beruhet sie bei den einfachen unmittelbaren Ketten ohne und mit Zwischenraum ganz auf denselben Grundsätzen, die bei der Luftableitung entwickelt worden sind; so wie dort das negative Metall eine gröfsere Anziehung zur entwickelten Luft als das positive, sich auflösende zeigt, oder, richtiger,

geeigneter zur Luftaufnahme und Fortleitung ist, so hier und in noch höherem Grade zum Anlegen des reducirten Metalls. Durch die Verbindung des positiven Metalls mit einem negativen wird durchaus so wenig wie bei Einwirkung der Säuren der chemische Prozeſs wesentlich verändert: die Reduction erfolgt nur dann, wenn sie durch das positive Metall allein bewirkt wird. Eine Beschleunigung findet zwar auch hier statt, aber nur unter bestimmten Umständen, unter andern hingegen erfolgt vielmehr eine weit gröſsere Verzögerung; das erstere ist der Fall bei der Kette ohne Zwischenraum, und auch mit Zwischenraum, wenn die beiden Metalle der Kette unmittelbar in eine und dieselbe Metallauflösung gestellt werden, das letztere hingegen, wenn dieses mittelbar geschieht, so daſs durch thierische Blase etc. die das + Metall umgebende Flüssigkeit von der des — Metalls getrennt ist; wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

In eine gleiche Menge Silberauflösung wurde: 1. ein Zinkstab, 2. eine Zinkgoldkette, und in einer unten mit Blase verschlossenen Röhre 3. ein Golddrath in die Silberauflösung gestellt, welcher an dem aus der Flüssigkeit herausragenden Ende mit einem Zinkstabe verbunden war; die Röhre und der Zinkstab standen in destillirtem Wasser. Um möglichst gleiche Umstände zu haben, wurde in demselben Verhältniſs, als in 3 die in der Röhre enthaltene Silberauflösung zu dem äuſsern Wasser stand, bei 1 und 2 die Silberauflösung mit Wasser verdünnt. Das Ergebniſs war: in 1 und 2 war nach einer Stunde alles Silber ausgeschieden, so daſs kaum eine Reaction mit Salzsäure mehr statt fand; in 3 hingegen war nach 8 Tagen noch Silber aufgelöst. In manchen seltenen Fällen findet jedoch auch das Umgekehrte statt, so z. B. wurde eine verdünnte Auflösung von

salpetersaurem Silber mit freier Säure durch eine Eisenplatinkette, unmittelbar angewandt, so langsam reducirt, dafs nach 12 Tagen noch viel Silber aufgelöst war, während bei mittelbarer Anwendung (durch thierische Blase) nach 3 Tagen in der äufsern das Eisen umgebenden Flüssigkeit keine Spur, und in dem in der innern Röhre enthaltenen nur geringe Spuren von Silber wahrgenommen worden sind, wovon der Grund, auf dem Verhalten des Eisens zur Silberauflösung beruhend, leicht einzusehen ist.

Also abgesehen von dieser Beschleunigung oder Verzögerung ist auch hier die Wirkung der Kette durchaus dieselbe, wie die des + Metalls für sich, und der ganze Unterschied beziehet sich auch hier einzig und allein auf das Anlegen des reducirten Metalls, dessen Darstellung nur vom + Metall ausgehet — wie bei Einwirkung der Säuren, wenn sie mit Luftentwicklung verbunden sind, diese Luft einzig und allein von dem + Metall aus dargestellt wird.

Auch hier findet die Verschiedenheit statt, dafs das reducirte Metall sich entweder ganz oder nur zum Theil am negativen, zum Theil aber zugleich am positiven Metall anlegt. Das erstere ist meistens der Fall bei Anwendung der Kette mit Zwischenraum, wo zugleich ein Getrenntsein beider Flüssigkeiten durch thierische Blase etc. statt findet, das zweite hingegen, wenn die Kette unmittelbar in die Metallauflösung gebracht wird. Je nach der Beschaffenheit der Metallsalze und der gebildeten Kette findet die Reduction am — Metall, die am positiven unmittelbar beim Eintauchen erfolgt; erst nach kürzerer oder längerer Zeit statt, wie aus folgenden Versuchen hervorgehet:

Goldauflösung zeigt schnell die Reduction am Platin der Kette, wenn zum positiven Metall

Zink, Zinn, Blei, Wismuth angewandt wird; hingegen bei Kupfer ist erst nach mehreren Minuten und noch später bei Anwendung von Silber als + Metall, das am Platin angelegte Gold wahrzunehmen.

Silberauflösung, schnelle Reduction am negativen Golddrath bei Anwendung von Zink, Zinn, Blei, langsame bei Wismuth und noch langsamere bei Kupfer als + Metall.

Salpetersaures Blei, wird sehr spät am — Metalle reducirt, selbst bei Anwendung einer Zinkgoldkette. In allen diesen Versuchen war der Abstand des negativen Metalls von dem positiven in der Flüssigkeit ziemlich gleich, nämlich $\frac{1}{2}$ Zoll.

In sehr seltenen Fällen kann auch bei Anwendung dieser unmittelbaren Kette der Erfolg im Anfange so sein, wie er im Allgemeinen bei Anwendung der mittelbaren (durch thierische Blase) zu sein pflegt, so dafs nur am negativen und nicht am + Metall das reducirte Metall sich anlegt; dieses ist der Fall, wenn das + Metall das Metallsalz an und für sich nicht sofort beim Eintauchen, sondern erst nach einiger Zeit oder überhaupt langsam reducirt. So z. B. wenn schwefelsaures und essigsaures Kupfer einer Zinngoldkette ausgesetzt wird, dann legt sich anfangs nur am Golde, und erst später am Zinn das reducirte Kupfer an. Wenn aber der Grund der Luftentwicklung auf das allgemeine Verhalten der Metalle und der festen Körper überhaupt zu der sich entwickelnden Luft zurückgeführt werden konnte, so bestehet er hier in der Neigung der ausgeschiedenen Metalltheilchen, sich an einer reinen Metallfläche anzulegen, daher sie bei Anwendung der Kette das unreine sich auflösende + Metall verlafsen, um sich am negativen, reinen, nicht angegriffenen anzulegen, eine wahre Wahlverwandtschaft. Auch hier ist die zugleich stattfindende elektrische Spannung der beiden

Metalle

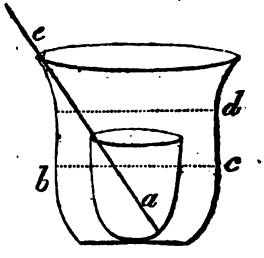
Metalle von bedeutendem begünstigendem Einfluſs, aber keinesweges die Bedingung dieser Erscheinung, denn:

1. erfolgt auch hier, wie S. 34. angegeben, das Anlegen des reducirten Metalls an dem von der Auflösung unangegriffenen (negativen) Metall, ohne daſs es mit dem reducirenden (positiven) in Verbindung stehet, sobald das ausgeschiedene, so wie dort die Luft, das Metall berührt, was vorzüglich bei den Metallsalzen leicht erfolgt, welche in nadelförmiger dendritischer Gestalt reducirt werden.

2. Findet der Erfolg auch hier nur dann statt, wenn das negative Metall durch die Schicht Flüssigkeit in Verbindung mit dem positiven gesetzt wird, in welcher die Zersetzung des Metallsalzes durch das positive statt findet. Es erfolgt daher keine Reduction am — Metalle, wenn der Versuch so angestellt wird, daſs über die Metallauflösung eine andere Flüssigkeit, z. B. Wasser, geschichtet, das + Metall in die Metallauflösung, das negative in die obere Flüssigkeit, oder auch umgekehrt das negative in die untere, und das positive in die obere Flüssigkeit gestellt wird; erst wenn durch das Vermischen der Schichten beide Metalle in Berührung mit der Metallauflösung stehen, fängt die Reduction an. (Woraus beiläufig hervorgeht, daſs der Gegensatz der Koncentration und der Verdünnung der Auflösung und ob das eine oder das andere in der das + oder — Metall umgebenden Flüssigkeit der Fall ist, ohne allen Einfluſs ist; denn offenbar findet bei dieser entgegengesetzten Stellung der beiden Metalle in der obern oder untern Schicht, das Entgegengesetzte von gesättigter oder verdünnter Auflösung statt, die entweder das positive oder das negative Metall umgiebt, und demnach findet immer nur da, wo das + Metall ist, die Oxydation, und da, wo das — Metall ist, die Reduction statt).

Noch entscheidender ist der Erfolg, wenn der Versuch in folgender Art angestellt wird:

Ein Metallgefäfs, z. B. ein Platintiegel, wird in ein gröfseres Glas gesetzt und der Tiegel sowohl als das Glas so weit mit einer Metallauflösung, z. B. mit salpetersaurem Kupferoxyd, gefüllt, dafs oben nur noch der Rand des Tiegels aus der Flüssigkeit herausragt; über diese Metallauflösung wird dann so viel von einer verdünnten Säure geschichtet, dafs der Rand ganz davon bedeckt ist, und durch beide Flüssigkeiten hindurch ein die Metallauflösung leicht reducirendes Metall, z. B. Zink, in den Tiegel gestellt: man siehet dann schnell die innere Fläche des Tiegels mit dem reducirten Metall überzogen, an dem Rande des Tiegels hingegen und an seiner äufsern Fläche nicht die geringste Spur von reducirtem Metall, und zwar so lange noch die geschichteten Flüssigkeiten von einander getrennt sind, was bei einer gesättigten Auflösung des Metallsalzes und dem vorsichtigen Schichten nach 24 bis 48 Stunden noch der Fall ist.



In dieser Zeichnung bedeutet *a* den Platintiegel, *b* das Glas, *c* die Höhe der Metallauflösung in dem Tiegel und dem Glase, *d* die Höhe der darüber geschichteten Flüssigkeit, und *e* den in den Tiegel gestellten Zinkstab. Endlich

3. erfolgt selbst in seltenen Fällen das Anlegen des reducirten Metalls an nicht metallische Körper, die in Berührung mit dem + Metall sind, z. B. an den Wänden des Glases, wie ich es bei der Reduction von Gold, Platin, Palladium und selbst beim Eisen angegeben habe.

Nach dieser Erklärung ist der Grund von der bedeutenden Verzögerung der Reduction am nega-

tiven Metall bei Anwendung der mittelbaren Kette, in welcher die beiden verschiedenen Flüssigkeiten durch thierische Blase getrennt sind, leicht einzusehen, so dafs unter sonst gleichen Umständen bei der wirksamsten Kette — wie Zinkplatin — nach mehreren Stunden kaum die Reduction am Platin in der Röhre wahrgenommen wird, während bei einer weit schwächern Kette, wie z. B. Zinkzinn, die unmittelbar in dieselbe Metallauflösung gebracht wird, die Reduction am negativen Metall beinahe eben so schnell wie am positiven sich darstellt. Dafs die gröfsere Entfernung der Spitzen beider Metalle, die gewöhnlich bei Anwendung dieser mittelbaren Kette im Gegensatze der unmittelbaren statt findet, nicht der Grund dieser bedeutendem Verzögerung sein kann, ergiebt sich aus folgenden Versuch:

In eine Röhre, deren untere Öffnung mit Blase verbunden war, wurde Kupferauflösung gegossen, die Röhre ins Wasser gestellt und eine Zinkplatinkette dergestalt angewandt, dafs die Spitze des Platindraths in der Röhre von der Spitze des Zink's im Wasser, und zwar so gemessen, dafs die Linie von der Platinspitze senkrecht durch die Blase, und dann horizontal zur Zinkspitze geführt worden ist, kaum einen Zoll betrug; während dieselbe Kupferauflösung in eine 10 Zoll lange Röhre gethan und durch die beiden Öffnungen mit einer Zinnsilberkette in Berührung gesetzt wurde. Der Erfolg war: dafs im letztern Falle schon nach 2 — 3 Minuten die Reduction am Silber sehr deutlich wahrgenommen werden konnte, während im erstern Falle erst nach Verlauf von $\frac{1}{4}$ Stunde Spuren von reducirtem Kupfer am Platin sichtbar waren.

Es versteht sich von selbst, dafs aus denselben entwickelten Gründen auch die zuerst ausgeschiedenen Metalltheilchen ebenfalls weit geeigneter zum

Anlegen des ferner reducirten, als das reducirende Metall selbst sind, vorausgesetzt, dafs die reducirten Metalltheilchen die Neigung zum Adhäriren, oder überhaupt eine krystallinische Gestalt anzunehmen besitzen, dann verläfst auch das ausgeschiedene Metalltheilchen das positive Metall, und legt sich an dem Ausgeschiedenen an, oder bildet Dendriten. Stellt sich das reducirte Metall hingegen als Pulver dar, so fällt es gewöhnlich als solches nieder.

Es geht ferner daraus hervor, dafs, auch bei blofser Einwirkung des reducirenden Metalls, das ausgeschiedene vorzüglich die reinen glatten oder krystallinischen Stellen des Metalls zum Anlegen wählen wird, worauf vorzüglich die sogenannten Buchholz'schen Ketten beruhen. Dafs dort bei der Dendritenbildung offenbar das ausgeschiedene Metall mit dem reducirenden eine Kette bildet, welches auch — wie allgemein angenommen wird — (obgleich, nach meinen oben S. 33 u. f. entwickelten Gründen, ohne hinreichenden Beweis) bei den Buchholz'schen Ketten der Fall sein soll, kann durchaus die entwickelte Ansicht dieser Erscheinung nicht ändern, so dafs diese gebildete Kette als Grund der Reduction betrachtet werden könnte — wie ich dieses a. e. a. Orte umständlich auseinandergesetzt habe.

Nach dieser Erörterung, als deren wesentliches Ergebnifs das eine festgehalten werden mufs, dafs die Reduction an und für sich nur vom positiven Metall ausgeht, indem dieses das Metallsalz zersetzt, sich mit dem Sauerstoff und der Säure verbindet und dadurch das wiederhergestellte Metall ausscheidet, folgt mit Nothwendigkeit das Ausbleiben aller Reduction sobald das positive Metall aufser Berührung mit der Metallauflösung steht, wie dieses bei der angegebenen dritten Art von Ketten, in welchen die beiden abgesonderten Flüssigkeiten

durch einen Metallbogen von der bezeichneten Art verbunden sind, immer der Fall ist, wobei freilich vorausgesetzt werden muſs, daſs bei einer solchen Zusammenstellung keine anderweitige Veränderung, Zersetzung der Flüssigkeiten etc. hervorgebracht wird, durch welche die Reduction des Metallsalzes am negativen Metall der Kette bewirkt werden könnte.

Diesem nach erfolgt auch — vorläufig von den einzelnen Ausnahmen, die die Gold- Silberauflösung etc. bilden, abgesehen — wie aus den aufgestellten Versuchen hervorgeht — selbst bei den wirksamsten Zinkgold- oder Zinkplatinkette, nicht die geringste Reduction am negativen Metall, wenn zur Verbindung der beiden Flüssigkeiten Gold oder Platin oder überhaupt ein Metall angewandt wird, welches die Flüssigkeiten nicht angreifen, daher, um von den aufgestellten Resultaten nur das eine zu erwähnen, das sonst so leicht zu reducirende salpetersaure Silber von der wirksamsten Kette am negativen Metall nicht reducirt wird, wenn der homogene Bogen Eisen ist.

Der Grund, aber warum endlich, wenn der homogene Bogen von einem Metall ist, welches das Metallsalz reducirt, oder überhaupt von der Flüssigkeit angegriffen wird — die 4te Art Ketten — die Reduction dennoch statt findet und ganz in dem Grade (aber nicht aus demselben Grunde) als wenn die Flüssigkeiten nicht durch ein Metall, sondern durch eine Blase verbunden wären, obgleich das Metall, von welcher Beschaffenheit es auch immer sei, niemals ein Durchströmen wie die Blase gestatten kann, der Grund sag' ich, warum hier dennoch die Reduction erfolgt, ist mit einem Worte der: weil dann nicht mehr eine einfache galvanische Kette, sondern eine zusammengesetzte, eine Säule aus wenigstens zwei Paaren gebildet, thätig ist; die Wirksamkeit einer Säule aber,

in Beziehung auf Metallreduction, ist wesentlich verschieden von der einer Kette, indem hier einzig und allein das positive Metall, bei der Säule hingegen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, die Wasserzersetzung und folglich der am negativen Pol sich darstellende Wasserstoff die Ursache der Reduction ist. Um jedoch nachzuweisen, dafs bei der Construction dieser Ketten mit einem Verbindungsbogen von der angegebenen Beschaffenheit wirklich eine Säule von (wenigstens) zwei Plattenpaaren gebildet wird, braucht man nur die Beschaffenheit der in den beiden abgesonderten Flüssigkeiten stehenden Metalle näher zu betrachten. Nach den aufgestellten Regeln über die Beschaffenheit des homogenen Bogens, mufs er im allgemeinen aus einem Metall gebildet sein, welches mehr negativ-elektrisch oder weniger oxydirbar als das positive der Kette, umgekehrt hingegen mehr positiv-elektrisch oder oxydirbarer als das negative Metall der Kette ist, das letztere aus dem Grunde, weil es ja von der Flüssigkeit angegriffen werden soll, was hingegen bei dem negativen Metall der Kette nicht statt finden darf. Demnach haben wir in dem einen wie in dem andern Gefäfse zwei elektrisch-entgegengesetzte Metalle und eine leitende wirksame Flüssigkeit; so z. B. bei Einwirkung einer Zinkplatinkette und einem Silberbogen auf Kupfersalz, in dem einen Gefäfse Zink und Silber, und in dem zweiten Silber und Platin. Dafs hier der elektrische Gegensatz in den beiden Metallpaaren bedeutend verschieden ist — da er hingegen bei der gewöhnlichen Konstruction der Säule ein und derselbe bleibt — kann eben so wenig dieser entwickelten Ansicht, dafs wir es hier mit zwei Plattenpaaren einer Säule zu thun haben, entgegen sein, als der Umstand, dafs ein und dasselbe Metall — der homogene Bogen — in dem einen Gefäfse die Rolle des positiven, in dem zweiten die des negativen Metalls

spielt; immer wird durch diese Säule die Reduction erfolgen, wenn nur der elektrische Gegensatz zwischen dem Metall des Bogens und dem negativen der Kette, oder, was wesentlicher ist, die entgegengesetzte Wirkung der Flüssigkeit auf diese beiden Metalle nicht gar zu unbedeutend ist, und sie ist es nicht, sobald das Metall des Bogens von der Flüssigkeit angegriffen wird, wie dieses, nach dem oben Angegebenen, unter andern auch beim Silber und der Kupferauflösung der Fall ist. Dafs aber, wie angegeben, die Ursache der reducirenden Wirkung der galvanischen Säule eine wesentlich verschiedene von der der galvanischen Kette sei, die ein für allemal in dem positiven Metall der Kette liegt, dieses wird aus dem folgenden Abschnitt zur Genüge hervorgehen.

Ich komme nunmehr auf die angegebenen Ausnahmen zurück, indem nämlich einzelne Metallsalze — wie wir gesehen haben — auch bei Anwendung eines homogenen Bogens, der unter andern Umständen von der Flüssigkeit nicht angegriffen wird, wie von Platin, am — Metall der Kette dennoch reducirt werden. Zur Erklärung dieser Erscheinung Folgendes: Was wir von dem homogenen Bogen, der angegriffen wird, aufgestellt haben, mufs, genau genommen, in einem sehr schwachen Grade auch von einem solchen gelten, indem jedenfalls das dem Zink in dem einen Gefäfse gegenüberstehende Ende (3) mehr negativ als das in dem zweiten Gefäfse dem Platin oder Gold der Kette gegenüberstehende Ende (4) sein wird, oder das erste wird weniger als das zweite angegriffen werden. Im allgemeinen und bei weitem für die meisten Metallsalze ist jedoch dieser Gegensatz zu unbedeutend, um eine Reduction bewirken zu können, für die einzelnen Metallsalze hingegen ist er unter den angegebenen günstigen Bedingungen dazu hinreichend. Bei Goldauflösung ist die Bedingung, unter welcher sie reducirt wird, einzig und

allein die, dafs das positive Metall in einem nicht zu schwachen Grade oxydirt oder aufgelöst wird. Daher nur wenn Zink das positive Metall ist, die Reduction selbst bei Anwendung von Wasser oder koncentrirter Schwefelsäure erfolgt, bei einem andern positiven Metall, als Zink, ist eine wirksame Säure oder eine von dem positiven Metall zu reducirende Metallauflösung erforderlich. Bei Silbersalzen und den übrigen angeführten 3 Metallsalzen, die unter diesen Umständen reducirt werden, ist die Bedingung der Reduction, dafs das positive Metall der Kette von einzelnen bestimmten Metallsalzen umgeben wird, welche es reducirt, hingegen bei Anwendung von Wasser, Säuren etc. erfolgt sie nicht. Wenn hier die Goldauflösung als die am meisten die Reduction begünstigende Flüssigkeit sich darthut, so ist vielleicht der Grund davon, dafs durch das ausgeschiedene und am Zink sich anlegende Gold, der elektrische Gegensatz oder die chemische Wirkung nicht nur in diesem ersten Gefäfse (*a*) sondern auch in dem zweiten (*B*) zwischen den beiden Platindräthen erhöht wird. Dasselbe mufs freilich auch der Fall bei den andern Metallsalzen, die vom positiven Pol reducirt werden, wie bei Anwendung von salpetersaurem Silber und den beiden Kupfersalzen sein, nur ist hier die Wirkung weit schwächer als bei Anwendung der Goldauflösung, daher erfolgt die Reduction am negativen Platin (bei Anwendung dieser Salze am positiven Metall der Kette) — wenn das + Metall der Kette vom Zink, nicht aber von einem andern Metall ist, dahingegen bei Anwendung der Goldauflösung es auch von einem andern Metall, selbst von Kupfer, sein kann, um noch am negativen Platin Silber- und Palladiumauflösung zu reduciren. Eine genügendere Erklärung über dieses specielle Verhalten dieser einzelnen Metallsalze wird sich aus dem Folgenden von selbst ergeben.

Vierter Abschnitt.

Ueber die chemische Wirkung der galvanischen Säule.

Wenn bisher der zu entwickelnden Theorie die Versuche zur Begründung derselben vorausgeschickt worden sind, so wird es in diesem Abschnitt der Untersuchung zweckmäfsiger sein, den umgekehrten Weg einzuschlagen; die Theorie über die Wirkung der galvanischen Säule zuerst aufzustellen, und die Versuche, aus welchen sie hervorgeht, folgen zu lassen.

Diese Theorie ist folgende:

Die chemische Wirkung der galvanischen Säule besteht einzig und allein in der Zersetzung des Wassers in seine beiden Bestandtheile.

Daraus geht Folgendes hervor:

1. Jede andere Wirkung, die der Galvanismus hervorbringt, wie Reduction an dem einen, und Oxydation an dem anderen Pole, so wie die Trennung der Salze in Grundlage und Säure, ist Folge dieser ursprünglichen Wasserzersetzung, und zwar ist die Reduction und Oxydation der Metalle die erste und unmittelbare, die Darstellung der Grundlage und Säure hingegen die zweite und mittelbare Folge, indem auch bei der Zersetzung der Salze zunächst durch den Wasserstoff des negativen Pols die Reduction der Grundlage, so wie am positiven Pole entweder zugleich die Oxydation derselben, oder die Oxydation der Säure, oder das Freiwerden von Sauerstoff statt findet. Wird nun aber das Metall dieser Grundlage sehr leicht, und namentlich schon beim Berühren der atmosphärischen Luft des Wassers etc. oxydirt, wie dieses mit den Metallen der Alkalien und Erden im allgemeinen der Fall ist, dann erfolgt natürlich sehr schnell die Oxydation eines jeden

Theilchen reducirten Metalls, welches demnach als Grundlage sich darstellt.

Aus dieser Theorie folgt:

2. dafs jede Säule, welche das Wasser zu zersetzen im Stande ist, so schwach sie in jeder anderen Beziehung sein mag, jedes Metallsalz reduciren wird, vorausgesetzt, dafs das Metalloxyd desselben durch Wasserstoff leicht reducirbar ist, und umgekehrt nicht leicht an der Luft oder beim Berühren des Wassers oxydirt wird. Der ganze Unterschied zwischen einer möglichst schwachen und einer sehr mächtigen Säule kann sich nur auf die Menge des Produkts (des reducirten Metalls) in einem bestimmten Zeitmomente beziehen, die natürlich im Verhältnifs mit der Mächtigkeit der Säule stehen wird, daher in den Fällen die Reduction durch eine starke Säule bewirkt werden wird, welche bei einer schwachen (scheinbar) nicht erfolgt, wenn das reducirte Metall zu den leicht oxydirbaren gehört, besonders unter den obwaltenden Umständen, bei welchem mit jedem Partikelchen reducirtes Metall die Säure des Salzes frei wird *). Endlich ergiebt sich:

*) Schon 1811 habe ich mich hierüber so geäufsert (S. Schweigers Journal f. Ch. u. Ph. Bd. VI. S. 93 in der Anmerkung), dafs die einfache Kette von derselben specifischen Kraft wie die mächtigste Säule sei. „Dafs aber bestimmte Erscheinungen nur „durch starke Säulen, niemals aber durch schwache oder gar „durch einfache Ketten hervorgebracht werden können, liegt „nicht etwa in einer specifischen Verschiedenheit der galvani„schen Kraft, sondern in andern Umständen, welche zu erörtern „mich zu weit von meinem Gegenstande entfernen würde; nur „das Eine mag als Beispiel noch angeführt werden: die Reduc„tion der Alkalien kann aus dem Grunde durch kleine Säulen „oder einfache Ketten nicht bewirkt werden, weil das durch „diese schwache galvanische Kraft in einem Zeitmoment er„zeugte kleine Theilchen (Minimum) von Metall durch die um„gebende atmosphärische Luft u. s. w. schneller vernichtet „(oxydirt) wird, als sich ein 2tes, 3tes u. s. f. Theilchen dazu „verbinden kann, um sinnlich wahrgenommen zu werden."

3. dafs keine Metallreduction statt finden kann, wenn das angewandte Salz nicht Wasser enthält.

Zur Begründung dieser Theorie wurden folgende Versuche angestellt:

I.

Ueber die Wirkung einer sehr kleinen Säule.

Diese Säule wurde aus 4 Paar Kupferzinkplatten von 1″ Fläche und mit Kochsalz benetzten Papierscheiben gebildet; sie reducirte schnell Gold, Silber, Palladium, Platin, Quecksilber, Tellur, Kupfer, Blei, Zinn, Antimon und Wismuth; langsam Eisen, Zink und Nickel.

Ebenso bewirkt eine solche Säule schnell die Zersetzung der alkalischen Salze, indem die Flüssigkeit am negativen Pole in kurzer Zeit alkalisch, am positiven Pole sauer reagirt, und endlich findet auch nach einiger Zeit, selbst bei Anwendung von reinem Wasser, die Entwickelung der beiden Luftarten statt. Dieselbe Wirkung erfolgt auch noch im allgemeinen bei 2 Plattenpaaren derselben Art, hingegen bei einem einzigen Plattenpaar, welches sich von der einfachen Kette dadurch unterscheidet, dafs hier die beiden sich berührenden Metalle unmittelbar mit ihren entgegengesetzten Enden in die Flüssigkeit gestellt werden, während bei der Säule die beiden durch den feuchten Leiter in Berührung gesetzten Metalle, vermittelst zweier mit ihnen verbundenen (Platin) Dräthe in die Flüssigkeit geleitet werden; diese aus einem Paar gebildete Säule hingegen bewirkt nur noch die Reduction des Goldes, Silbers, Palladiums und Zinns aus dem gesättigten Zinnchlorür, aber keines andern Metallsalzes *).

*) Statt der Platten von 1″ Durchmesser können auch kleine Metallstreifen angewandt werden, die dieselbe Wirkung äufsern,

Ueber die verschiedene Zeit, die zu der angegebenen Wirkung der Säule von 4, 2 und 1 Plattenpaare erforderlich ist, gaben die Versuche, die jedoch kaum unter gleichen Umständen anzustellen sind, folgendes Verhältnifs an:

Goldauflösung wird im Augenblicke des Schliefsens reducirt, und zwar selbst bei 2 Plattenpaaren. Bei einem Paar ist die Reduction ungefähr in $\frac{1}{4}$ Minute

Palladiumauflösung wird nur wenig langsamer, als die Goldauflösung selbst, von einem Plattenpaare wiederhergestellt.

Dagegen wird salpetersaures Silber, nachdem es mehr oder weniger neutral, in gesättigter oder verdünnter Auflösung, angewandt wird, in 5 — 15 Minuten von 1 Plattenpaar reducirt. Bei 4 und selbst bei 2 Plattenpaaren findet jedoch die Reduction nur wenig langsamer als bei den vorhergehenden Metallen statt. Es versteht sich von selbst, dafs, so wie am negativen Pole das wiederhergestellte Metall, am positiven das Superoxyd des Silbers sich darstellt. Bei der Anwendung von einem Plattenpaare ist dieses Superoxyd weit früher als die Reduction wahrzunehmen *).

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird augenblicklich von 4 und 2 Paaren reducirt. Bei einem Paare und wenn der negative Polardrath von

---

und namentlich bewirkt ein einziges Paar solcher Zink- und Kupferstreifen von $\frac{1}{2}$″ Länge und 2‴ Breite mit dazwischen gelegtem, mit Kochsalz befeuchteten Papier, die Reduction des Goldes und des Silbers.

*) Als Beispiel, von welchem Einflufs auch hier bei der Reduction durch die Säule die Beschaffenheit des Metallsalzes und namentlich der verschiedenen Säure desselben ist, führe ich an, dafs schwefelsaures Silber zwar ebenfalls schnell von 2 Plattenpaaren reducirt wird, dafs aber ein Paar ohne Wirkung ist.

Gold ist, erfolgt die Reduction etwa nach $\frac{1}{2}$ Minute, ist er hingegen von Platin, so ist erst nach mehreren Minuten mit bewaffnetem Auge ein oder das andere Quecksilberkügelchen wahrzunehmen.

Zinnchlorür wird schnell von 4 Paaren reducirt, bei 2 Paaren erfolgt die Reduction nach einigen Minuten, bei 1 Paar ist sie erst nach Verlauf einer Stunde wahrzunehmen. Die anderen Zinnsalze, so wie Zinnchlorid, werden nicht reducirt.

Salpetersaures Kupfer wird ziemlich schnell von 4 Paaren reducirt, bei 2 Paaren ist die Reduction erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde und mit bewaffnetem Auge wahrzunehmen, von 1 Paare hingegen findet selbst nach vielen Stunden keine Spur von Wirkung statt, was auch bei allen noch folgenden Metallen der Fall ist.

Salpetersaures Blei wird von 4 Paaren in kurzer Zeit reducirt, bei 2 Paaren, nach der Beschaffenheit der Bleiauflösung, erst in 10 — 30 Minuten.

Platinauflösung wird im vollkommen neutralen Zustande von 4 Paaren sehr schnell, und von 2 Paaren ungefähr in gleicher Zeit wie die verdünnte Silberauflösung reducirt.

Salpetersaures Zink zeigt von 4 Paaren erst nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stunde Spuren von Reduction; dafs das reducirte Zink, wenn es länger in der Flüssigkeit bleibt, und besonders dann, wenn die Säule nicht mehr sehr wirksam ist, schnell wieder oxydirt werden wird, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

Schwefelsaures Eisen wird von 4 Paaren nach 10 Minuten reducirt. Bei salpetersaurem Nickel bildet sich zwar unmittelbar Superoxyd am + Pol, aber die Reduction am — ist selbst nach mehreren Stunden nicht wahrzunehmen. Bei 2 Paaren ist ebenfalls das Superoxyd nach wenig Minuten wahrzunehmen. Ein Paar wirkt nicht; dagegen wird dieses Salz von einer aus-

8 Paaren gebildeten Säule nach kurzer Zeit schwach reducirt.

Salpetersaurer Kobalt wird selbst von 8 Paaren nicht reducirt, obgleich das Superoxyd schnell bei 5 Paar und nach einiger Zeit auch bei 2 Paaren sich bildet. Dasselbe ist mit schwefelsaurem Mangan der Fall.

Die Ordnung*) in welcher die Metalle in Hinsicht ihrer leichten Reducirbarkeit durch die schwache Säule auf einander folgen, wäre demnach folgende: Gold, Palladium, Silber, Platin, Quecksilber, Zinn, (als Chlorür) Blei, Kupfer, Tellur, Eisen, Zink und Nickel.

II.

Ueber die Wirkung starker galvanischer Säulen.

A. Auf wässrige Auflösungen der Metallsalze.

Die Säulen, die hiezu angewandt worden sind, waren von 50, 100 und 200 Plattenpaaren von $1\frac{1}{2}''$ Fläche, dann von 80 Paaren von 4″ Fläche und von 100 Paaren von 8″ Fläche. Es versteht sich von selbst, dafs die Reduction aller Metallsalze, welche,

*) Eine Ordnung, die jedoch nur sehr relativ ist, indem sie aus Versuchen hervorgegangen ist, die keinesweges unter gleichen Umständen angestellt worden sind. Besonders hat der gesättigte oder verdünnte Zustand der Metallauflösung einen bedeutenden Einflufs auf die Reduction, indem mit der zunehmenden Verdünnung sowohl die Reducirbarkeit als auch die Bildung des Superoxyds, besonders bei dem Kobalt und Nickel, immer mehr abnimmt oder eine immer stärkere Säule erfordert. Davon rührt auch der Widerspruch her, welcher zwischen dem oben Aufgestellten und meiner spätern Angabe in Kastners Archiv, Bd. 16. S. 219 ist, nach welcher nämlich zur Darstellung des Superoxyds von Nickel und Kobalt eine Säule von wenigstens 50 bis 100 Paaren nöthig ist, indem ich dort von *sehr* verdünnten Auflösungen spreche.

wie angegeben, von den kleinen Säulen erfolgt, in weit gröfserer Menge und in weit kürzerer Zeit von diesen grofsen statt findet. Aufser diesen erfolgt auch die Reduction derjenigen Verbindungen dieser Metalle, welche durch die kleine Säule nicht bewirkt werden konnte; wie z. B. des essigsauren Zinnoxyduls, und endlich werden von den übrigen Metallen nur noch Kobalt reducirt, aber weder Wolfram noch Titan, Molybdän, Chrom oder Tantal erleiden eine Reduction, sie mögen als Säure oder Oxyde mit Wasser oder mit einer andern auflöslichen Säure oder in Verbindung mit einer alkalischen Grundlage als Salze angewandt werden. Bei den Metallsäuren findet eine Desoxydation am negativen Pol, so wie bei Anwendung eines Oxyds dieser Metalle eine höhere Oxydation am positiven Pole statt. Vorzüglich begünstigt der Zusatz von Salzsäure die Desoxydation, wobei man leicht getäuscht werden kann, eine Reduction anzunehmen, indem bei der Wirkung so starker Säulen das Platin des Polardraths am positiven Pol aufgelöst, und aus dieser Auflösung wieder am negativen Pol reducirt wird, was bei Anwendung von Golddräthen sehr leicht auch bei der schwächsten Säule bewirkt werden kann. Eben so wenig wie diese Metalle wird auch das Mangan reducirt, dagegen findet auch hier eine Desoxydation und die Bildung des Suboxyds und ein basisches Salz am negativen Pol statt. Dafs am positiven Pol das Superoxyd gebildet wird, ist schon bei den schwachen Säulen angegeben worden.

B. Ueber die Wirkung starker Säulen auf weingeistige Auflösungen der Metallsalze.

Ganz so wie die wässrigen werden auch die weingeistigen Auflösungen auch derjenigen Metallsalze reducirt, welche, so wie von keiner wirksamen Kette und überhaupt von keinem Metall, auch nicht durch die

kleinen Säulen reducirt werden können, wie essigsaures und salpetersaures Blei oder Zinnchlorid.

C. Ueber die Wirkung auf flüssige wasserfreie Salze.

Weder Zinnchlorid (Spiritus Libavii) noch Arsenikchlorid erleiden die geringste Veränderung bei der mächtigsten Säule, und dieses ist wahrscheinlich auch bei den übrigen Chlorverbindungen — die einzigen wasserfreien Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind — der Fall, vorausgesetzt, daſs sie weder Wasser noch freie Säure enthalten. Eben so wenig erleidet Chlorsilber (Hornsilber) im geschmolzenen Zustande eine Zersetzung oder Reduction. Dasselbe ist endlich auch bei den leicht schmelzbaren Schwefelmetallen der Fall, vorausgesetzt, daſs das Metall der Polardräthe nicht an und für sich diese Verbindung bei erhöheter Temperatur zu zersetzen im Stande ist. So wie dieser Mangel an Wirkung der aufgestellten Theorie vollkommen entspricht, so ist dagegen das Verhalten der salpetersauren Alkalien, so wie des salpetersauren Silbers, in Widerspruch mit derselben, indem diese Salze, im geschmolzenen Zustande einer galvanischen Säule ausgesetzt, eine Zersetzung erleiden, wobei das letztere am negativen Pol reducirt wird; ein Widerspruch, der wohl darin seinen Grund haben mag, daſs beim Schlieſsen der Säule die Temperatur, welche zum Schmelzen dieser Salze angewandt worden ist, erhöhet wird, wodurch eben die Zersetzung statt findet. Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht vorzüglich der Umstand, daſs verhältniſsmäſsig eine stärkere Säule zur Zersetzung dieser als zu der im Wasser aufgelöster Salze erforderlich, und daſs das Produkt dieser Wirkung bei gleicher Zeit und Mächtigkeit der Säule weit geringer ist, was, wenn die Zersetzung nur Folge der galvanischen Elektricität

cität wäre, umgekehrt der Fall sein müfste. Bei der Zersetzung der salpetersauren Alkalien hat übrigens das Platin der Polardräthe — und man kann sich keines andern Metalls bedienen, weil dann, diese Wirkung noch weit stärker sein würde — einen bedeutenden Einfluſs auf die Zersetzung, durch die Auflösung desselben in den Alkalien. Die Ergebnisse dieser Versuche, welche die aufgestellte Theorie und die daraus abgeleiteten Folgerungen über die Wirkung der galvanischen Säule begründen, sind demnach folgende:

1. Die Reduction der Metallsalze findet mit sehr wenigen Ausnahmen bei einer sehr mächtigen Säule nur eben dann statt, wenn sie auch von einer sehr kleinen ebenfalls bewirkt werden kann. Die zu diesem Vergleich angewandten Säulen, nach der wirkenden Metallfläche berechnet, stehen in einem Verhältnifs zu einander wie 1 : 6400. So findet namentlich keine Reduction der angegebenen Metalle statt, welche Säuren bilden, und die an und für sich auch durch Wasserstoff nicht reducirt werden können. Gleichviel übrigens, ob man annehmen will, dafs sie auch hier von dem am negativen Pol freiwerdenden Wasserstoffe nicht reducirt werden können, oder dafs sie zwar reducirt aber unmittelbar wieder oxydirt werden. Weit wahrscheinlicher ist jedoch nach den angegebenen Umständen die erstere als die letztere Ansicht. Wenn hingegen hier die Reduction solcher Metalle erfolgt, welche sonst der Wasserstoff nicht zu reduciren vermag, wie z. B. Zink und die Metalle der Alkalien — welche letztere selbst von sehr kleinen Säulen, nach der aufgestellten Ansicht, nach welcher die Darstellung der Grundlagen Folge der Oxydation der wiederhergestellten Metalle ist — reducirt werden, so ist der *status nascens* des Wasserstoffs der Grund davon, der, wie bekannt, auch bei anderen Stoffen Verbindungen hervorbringt, und über-

haupt Wirkungen äufsert, die sonst nicht statt finden.

2. In wasserfreien Salzen findet keine Reduction statt. Wenn als Grund derselben die Nichtleitung der Elektricität, welche diese Salze wie Zinnchlorid und Arsenikbutter zeigen, angegeben werden möchte, so beweist einerseits das Chlorsilber, welches im geschmolzenen Zustande sehr gut die Elektricität leitet, und dennoch keine Reduction erleidet, so wie andererseits die Auflösung des Zinnchlorids in wasserfreien Weingeist, welches selbst von einer kleinen Säule reducirt wird, die Unrichtigkeit dieser Erklärung.

3. Bei den Metallsalzen welche Superoxyde bilden, werden diese Produkte nicht nur früher als das zugleich am negativen Pol sich darstellende reducirte Metall wahrgenommen, sondern selbst dann gebildet, wenn gar keine Reduction statt findet, was offenbar dafür spricht, dafs die erste und unmittelbare Folge der durch den Galvanismus bewirkten Wasserzersetzung nicht die Trennung der Salze in Grundlagen und Säuren, sondern die Reduction und Oxydation ist.

Schlufs.

Das gesammte Ergebnifs dieser Untersuchung ist demnach Folgendes:

1. Die elektrische Spannung, welche die Metalle beim Berühren äufsern, hat, so grofs sie auch sein mag, nicht den geringsten Einflufs auf den chemischen Prozefs, welcher zwischen ihnen und den wirksamen Flüssigkeiten statt findet; in wie fern nämlich das Produkt dieses Prozesses weder quantitativ noch qualitativ verschieden

von demjenigen ist, welches ohne diese elektrische Spannung hervorgebracht wird.

2. Die galvanische Säule bewirkt allein die Zersetzung des Wassers, und bringt Produkte hervor, welche eben aus den Verbindungen des Wassestoffs und Sauerstoffs bestehen, von denen mehrere auf gewöhnlich chemischem Wege nicht bewirkt werden können. Die anderen Wirkungen dieser galvanischen Elektricität sind Folgen dieser Wasserzersetzung.

3. Dagegen hat sowohl die elektrische Spannung der Metalle als der entgegengesetzte elektrische Zustand der Polardräthe mehr oder weniger Einfluſs auf die Nebenerscheinungen, die den chemischen Prozeſs begleiten, so z. B. auf den Ort an welchem die Produkte sich darstellen, wie die Luft, welche sich bei Einwirkung der Säuren auf Metalle entwickelt, und die Metalle welche reducirt werden. Den gröſsten Einfluſs zeigen in dieser Beziehung die Polardräthe der galvanischen Säule, indem sie Stoffe aus einander halten, welche eine starke chemische Anziehung zu einander haben, wie Grundlagen und Säuren, was von der Anziehung dieser Stoffe zur Elektricität dieser Pole herzurühren scheint.

Anhang.

Ueber die Nutzanwendung des Galvanismus zu praktischen Zwecken.

1. Ueber die Reduction ganz geringer Mengen von Metallen, besonders in medicinisch gerichtlicher Hinsicht.

Bereits 1811 habe ich in meiner Habilitations-Dissertation angezeigt, auf welche Art $\frac{1}{8}$ und selbst $\frac{1}{16}$ Gran Arsenik auf galvanischem Wege reducirt werden kann, und welche Vortheile diese Reductionsmethode gegen die gewöhnliche chemische habe. Aber ungeachtet dieses Verfahren von einigen andern, und unter diesen vorzüglich von Schrader geprüft und bestätigt worden ist, hat es sich bis jetzt noch keinesweges allgemeinen Eingang zu verschaffen gewufst, woran früher wohl die blofse Benennung „Galvanismus“ schuld war. Die meisten haben nämlich dabei, ungeachtet meiner ausdrücklichen Erklärung, an die Anwendung einer galvanischen Säule gedacht und geglaubt: diese Säule oder die erforderlichen Kenntnisse zur Anordnung derselben nicht allgemein bei jedem gerichtlichen Arzte voraussetzen zu können*). Später ist dieser Gegenstand von Buchner unter-

*) Diese Worte sind in einer damals erschienenen, mir jetzt nicht erinnerlichen Schrift angegeben worden.

sucht, und aufser einigen Gegenbemerkungen, die wohl gröfstentheils auf Mifsverständnissen *) beruhen, die Richtigkeit des Verfahrens selbst, ebenfalls bestätigt, so wie eine Vorrichtung zur Anwendung der galvanischen Kette angegeben worden. Wenn nun demungeachtet in der neuesten Zeit, von verschiedenen Chemikern, und namentlich von Berzelius, Verfahrungsarten angegeben werden, um geringe Spuren Arsenik oder Schwefelarsenik in medicinisch gerichtlicher Hinsicht darzustellen, ohne der galvanischen zu erwähnen, so kann dieses offenbar nur auf einem chemischen Vorurtheil gegen den Galvanismus beruhen, welches eine gehörige Würdigung meines Verfahrens verhinderte. Um aber dieses Vorurtheil zu beseitigen und ein Verfahren zur Darstellung nicht blos geringer Spuren von Arsenik, sondern überhaupt von giftigen Metallen, demnach in medicinisch gerichtlicher Hinsicht allgemeiner zu machen, suchte ich auch die, obgleich schon an und für sich sehr leichte Vorrichtung zur Bildung der einfachen galvanischen Kette noch möglichst zu vereinfachen; welches dadurch geschieht, dafs die Metallauflösung in Gestalt eines Tropfens auf das negative Metall gebracht, und das positive Metall durch diesen Tropfen Flüssigkeit mit dem negativen in Berührung gesetzt wird.

Nach der Verschiedenheit des zu Reducirenden richtet sich die Wahl des negativen sowohl, als des

*) So z. B. dafs bei dieser Darstellungsart Arsenik verloren gehe, und nicht quantitativ bestimmt werden könne, worin ich, wie auch mein sehr verehrter Freund und Kollege der Hr. Regierungs-Rath Kemer in seinem Lehrbuch der polizeilich gerichtlichen Chemie 3te Auflage S. 734 beurtheilt, und zwar um so weniger dachte, als in jedem Falle zu diesem Behufe weit sichrere Reagenzien wie Kalkwasser oder Schwefelwasserstoff anzuwenden sind, um aus den gebildeten Produkten den Gehalt an Arsenik bestimmen zu können.

positiven Metalls der anzuwenden Kette, bei dem negativen, welches sich sowohl gegen das aufgelöste, als gegen das reducirende negativ verhalten mufs, wird zugleich bezweckt, dafs das reducirte Metall, welches sich auf demselben absetzt, es gleichsam überzieht, vorzüglich leicht erkannt werden soll; daher also bei den Auflösungen der weifsen Metalle vorzüglich Gold, bei denen der gefärbten hingegen, vortheilhafter Platin oder Silber angewandt wird. Die Wahl des positiven Metalls wird aus der Zahl derjenigen, die überhaupt das aufgelöste zu reduciren im Stande sind, dadurch bestimmt, dafs es zunächst das aufgelöste möglichst vollständig abscheidet, und dann, dafs es sich nicht leicht mit dem reducirten verbindet, Legirung bildet.

Nach dieser Regel wird daher:

a) zur Reduction der Quecksilberauflösungen als das negative Metall am vortheilhaftesten Gold, aufser aus den angegebenen auch noch aus dem Grunde gewählt, weil es von allen die stärkste Verwandtschaft zum Quecksilber besitzt, und zum positiven würde freilich nach dem angegebenen am vortheilhaftesten Eisen anzuwenden sein; da es aber — wie oben S. 126 u. f. angegeben ist, die salpetersauren Quecksilberauflösungen nicht reducirt, so kann man sich vortheilhaft des Kupfers oder auch des Zinks u. s. w. bedienen, indem in Berührung mit dem Golde dennoch beinahe alles reducirte Quecksilber sich mit diesem und nicht mit dem Kupfer Zink u. dgl. amalgamiren wird.

b) Bei den Untersuchungen zur Ausmittelung des Arseniks, kann zum negativen Metall Kupfer *), Silber,

*) Das Kupfer gehört zwar zu den Metallen welche das Arsenik reduciren, aber dieses geschieht so langsam und unbedeutend dafs es besonders bei Anwendung von Zink sich gleichsam wie ein nichtreducirendes Metall verhält.

ber, Platin und Gold angewandt werden. Am vortheilhaftesten aber ist aus dem Grunde Gold oder Platin, weil das sich daran anlegende Arsenik leicht wieder durch Säure aufgelöst, und diese Auflösung von Neuen mit den Reagenzien geprüft werden kann, was beim Silber und Kupfer aus dem Grunde nicht gut angeht, weil diese Metalle sich dann mit in der Säure auflösen. Dagegen bildet sich beim Kupfer, vermöge der Verwandtschaft, die zwischen beiden Metallen statt findet, ein weit festerer Ueberzug von Arsenik als bei den übrigen Metallen. Als positiven Metalls kann man sich hier eines derjenigen Metalle bedienen, die das Arsenik überhaupt reduciren, wie vorzüglich Zink, Kadmium, Zinn, Eisen. Dafs es bei der Reduction überhaupt und besonders dieses Metalls vortheilhaft ist, wenn die Auflösung freie Säure hat, habe ich bereits anderweitig angezeigt.

c) Für Kupfer wird am besten als negatives Metall Platin und als positives Kadmium;

d) für Antimon zum negativen Metall Gold oder Platin, zum positiven Zink oder Eisen angewandt.

e) Gold kann auf diese Weise auf Platin bei einem solchen minimo der Auflösung noch leicht dargestellt werden, wie dieses bei keinem andern Metall der Fall ist.

f) Bei Silber- und Bleiauflösungen kann diese Methode aus dem Grunde nicht vortheilhaft angewandt werden, weil diese beiden Metalle bei der Reduction krystallinisch sich darstellen, und nicht oder nur sehr wenig das negative Metall überziehen *),

*) Doch gelingt es in dem Falle das Gold zu versilbern, wenn man die darauf gebrachte Silberauflösung durch Antimon reducirt. Es bildet sich dann, wie ich gezeigt, eine Legirung von Silberantimon; und dieses scheint auch mit dem Golde eine Verbindung einzugehen, wenigstens bleibt dann bei'm Wegwischen ein fester Ueberzug von Silber.

welches — wie natürlich — das Wesentliche dieses Verfahrens ist; doch bedarf es auch bei diesen Metallen schon aus dem Grunde keiner Anwendung der galvanischen Kette, weil beide aus ihren Auflösungen so empfindlich und charakteristisch durch die bestimmten Metalle, und namentlich durch Zink reducirt werden, so dafs in der That unwägbare Spuren derselben, in deutlichen charakteristischen Dendriten sich darstellen.

Bei dieser Anwendung wird freilich im Allgemeinen die Auflösung des Metallsalzes, oder doch des Metalloxydes vorausgesetzt, aber da die Verbindungen dieser Metalle mit andern Stoffen z. B. mit Schwefel, so leicht in Salzsäure oder in Salpetersäure u. a. aufgelöst werden, so können natürlich auch Spuren dieser Verbindungen als feste Körper, wie z. B. von Schwefelarsenik, durch dieses Verfahren in so fern leicht entdeckt werden, als man sie eben in Säuren auflöst. Bei unauflöslichen Oxyden dieser Metalle braucht man nur Salzsäure anzuwenden, um die Reduction derselben zu bewirken; dadurch können z. B. Spuren von antimoniger oder Antimonsäure, eben so leicht durch Zink auf Gold reducirt werden, wie Antimonsalze und Chlorantimon *). Dafs die am negativen Metall sich anlegenden Metalle leicht durch Säure, vorzüglich durch Salpetersäure, wieder aufgelöst und folglich die Metallplatten wieder gereinigt werden können, bedarf keiner besondern Erwähnung, eben so, dafs aus diesem Grunde im Allgemeinen nur Gold oder Platin als negatives Metall anzuwenden sei.

---

*) Dieses ist für die gerichtliche Untersuchung um so wichtiger, als wir nur sehr wenige Reagentien für dieses Metall überhaupt besitzen, und im Zustande einer Säure kaum eine oder die andere charakteristische Reaction mit demselben hervorzubringen im Stande sind.

Eben so [illegible] auf diese Art [illegible] Wiederauflösung des reducirten Metalls — wie [illegible] angegeben worden ist — [illegible] dem andern [illegible] werden kann. [illegible] Fleck, den das auf Gold [illegible] Quecksilber beim Auflösen in [illegible] auf dem Gold zurückläſst, was bei [illegible] Metall der Fall und daher charakteristisch für Quecksilber ist.

In Hinsicht der Quantität der nach dieser Art dargestellten Metalle [illegible] ich noch, daſs im allgemeinen sehr deutlich noch [illegible] Grad den metallischen Ueberzug an dem negativen Metall bildet.

2. Ueber die Darstellung der Metallegirungen, zugleich als Prüfung ihrer innigen chemischen Verbindung, im Gegensatze der blos mechanischen.

Bekanntlich verbinden sich die Metalle sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen mit einander, sobald sie in flüssigem, geschmolzenen Zustande in Berührung gesetzt werden. Das Produkt dieser Verbindung, die Legirung, wird nach bestimmten Kennzeichen als eine chemische oder mechanische anerkannt. Nach der verschiedenen Natur der Metalle ist natürlich die Temperatur, bei welcher dieses zusammenschmelzen statt findet, sehr verschieden, je nachdem das schwerer schmelzbare, oder leichter schmelzbare in den flüssigen Zustand versetzt zu werden braucht. Daſs in dem letzten Falle die gebildete Verbindung dennoch eine chemische sein kann, zeigt besonders das Silberamalgam, welches, indem es in eigenthümlichen Krystallen anschieſst, doch offenbar als eine cher[illegible] zu betrachten ist. Ueber diese Untersc[illegible]en einer chemischen von einer mecha[illegible]

dung hat Hr. Lieutenant Dr. Meyer von mir veranlafst, einen kleinen Beitrag geliefert; aber, dafs die aufgestellten Kennzeichen nicht in allen Fällen ausreichend sind, hat der Verfasser selbst wohl eingesehen. Ohne hier den Gegenstand selbst umständlich zu erörtern, ist so viel leicht einzusehen, dafs wir schon aus dem Grunde über die Natur des Produkts im Zweifel sein müssen, als es nicht selten eine Verbindung der chemischen mit der mechanischen Legirung ist, wie solches aus der angegebenen Art der Verbindung nothwendig hervorgeht. Wir vermischen nämlich die beiden Metalle in ganz unbestimmten Quantitäten, da sie sich chemisch nur in einem bestimmten Verhältnifs verbinden; so wird der angewandte Ueberschufs des einen Metalls, wenn er beim Erkalten der Mischung sich nicht abscheidet, — wie dieses in den selteneren Fällen allerdings erfolgt — gleichsam die chemische Verbindung auflösen, oder sich mechanisch damit verbinden. Dieses wird nun vermieden, und die Legirung, wenn sie statt findet, wird nothwendig eine chemische sein müssen, wenn die Metalle unter günstigen Umständen im festen Zustande auf einander einwirken, wie solches bei der Reduction derselben aus ihren Verbindungen durch andere Metalle geschieht, und zwar sowohl auf nassem Wege — wenn das zu reduci rende Metallsalz im Wasser aufgelöst ist — als auch auf trocknem Wege, — wenn es in geschmolzenem Zustande mit dem reducirenden Metalle in Berührung gesetzt wird, — nur mit dem Unterschiede, dafs in dem ersten Falle das reducirende Metall, wie es auch aus andern Gründen der Fall sein mufs — im Ueberschufs, im letztern hingegen, und wenn das reducirende Metall keine höhere Temperatur zum Schmelzen als das Metallsalz bedarf, in geringerer Menge hinzugesetzt wird, als das angewandte Salz zur Reduction erfordert.

Diese wenigen Bedingungen sind hinreichend, um die einzelnen Metalle zu untersuchen, in wiefern sie mit den andern chemische Legirungen eingehen, und folglich diejenigen, welche auf diesem Wege nicht erfolgen, sondern blos auf gewöhnliche Weise durchs Zusammenschmelzen gebildet werden als mechanische zu erkennen.

Mit Uebergehung vieler Einzelnheiten will ich hier aus meiner hierüber angestellten Untersuchung vorläufig nur folgende Resultate aufstellen:

Bei der Reduction des Silbers aus den Auflösungen seiner Salze im Wasser durch die verschiedenen hierzu geeigneten Metalle, findet nur eine innige Verbindung des reducirten Silbers mit dem Antimon, Zink, Blei, Quecksilber, wahrscheinlich auch mit Wismuth und Arsenik statt, aber keine mit den übrigen Metallen, namentlich nicht mit Eisen und Kupfer. Derselbe Erfolg findet auch statt wenn geschmolzenes Hornsilber durch diese Metalle reducirt wird, wobei zugleich da, wo eine Legirung erfolgt, eine schöne Phosphoreszenz erscheint. Ich glaube mich daher zu dem Schlusse berechtigt, dafs, so wie Eisen, auch Kupfer mit Silber keine chemische Verbindung eingeht, in so mannigfaltigen Verhältnissen wir auch diese beiden Metalle (mechanisch) zu verbinden vermögen. Ebenso geht bei der Reduction des Quecksilbers aus seinen Auflösungen nur das Kadmium, vielleicht auch das Zinn, eine chemische Verbindung ein, welche sich dadurch darthut, dafs das Amalgam, in welchem Verhältnisse auch das Kadmium zu dem Quecksilbersalze angewandt wird, in Krystallen anschiefst, wie solches auch beim Silber, wenn es durch Quecksilber reducirt wird, der Fall ist. Bei den übrigen Metallen hingegen, wie beim Kupfer, Eisen, Zink, Blei, stellt sich das Quecksilber wieder ohne Unterschied, in welchem Verhältnifs die beiden Metalle gegenwärtig

sind, flüssig in Tröpfchen dar. Ich glaube daher annehmen zu können, dafs diese Metalle keine chemische Verbindungen mit dem Quecksilber eingehen können, ungeachtet manche eine krystallinische Gestalt zeigen, eine Annahme, die jedoch erst dann einen höhern Grad der Wahrscheinlichkeit erlangen würde, wenn zugleich die Reductionsversuche auf trocknem Wege vorgenommen werden könnten, was bei der Flüchtigkeit sowohl des Quecksilbers als seiner Salze eigene Schwierigkeiten hat.

3. Ueber die Anwendung des Galvanismus zur Prüfung der Reinheit der Metallsalze.

Da jedes Metall aus seiner Auflösung durch eine bestimmte Anzahl anderer Metalle reducirt wird, die in demselben Verhältnisse wächst als dafs Metall dem negativen Ende in der Metallreihe sich nähert, so dafs z. B. das Blei nur von vier, das Silber hingegen von 15 Metallen reducirt wird, so werden alle diese Metalle, welche die Auflösung eines bestimmten Metalls nicht zu reduciren im Stande sind, wohl aber die eines andern Metalls, zur Prüfung des ersten Salzes angewandt werden können, ob es nämlich mit diesem andern Salze verunreinigt ist, oder nicht. So können in dem angeführten Beispiel alle Metalle, welche das Silber, aber nicht das Blei reduciren, als Reagenzien angewandt werden, um Spuren von Silber in Bleisalzen zu entdecken, wie ich namentlich bereits 1813 (S. oben S. 48 Anmerk.) auf diese Art Silber im käuflichen Bleizucker entdeckt habe.

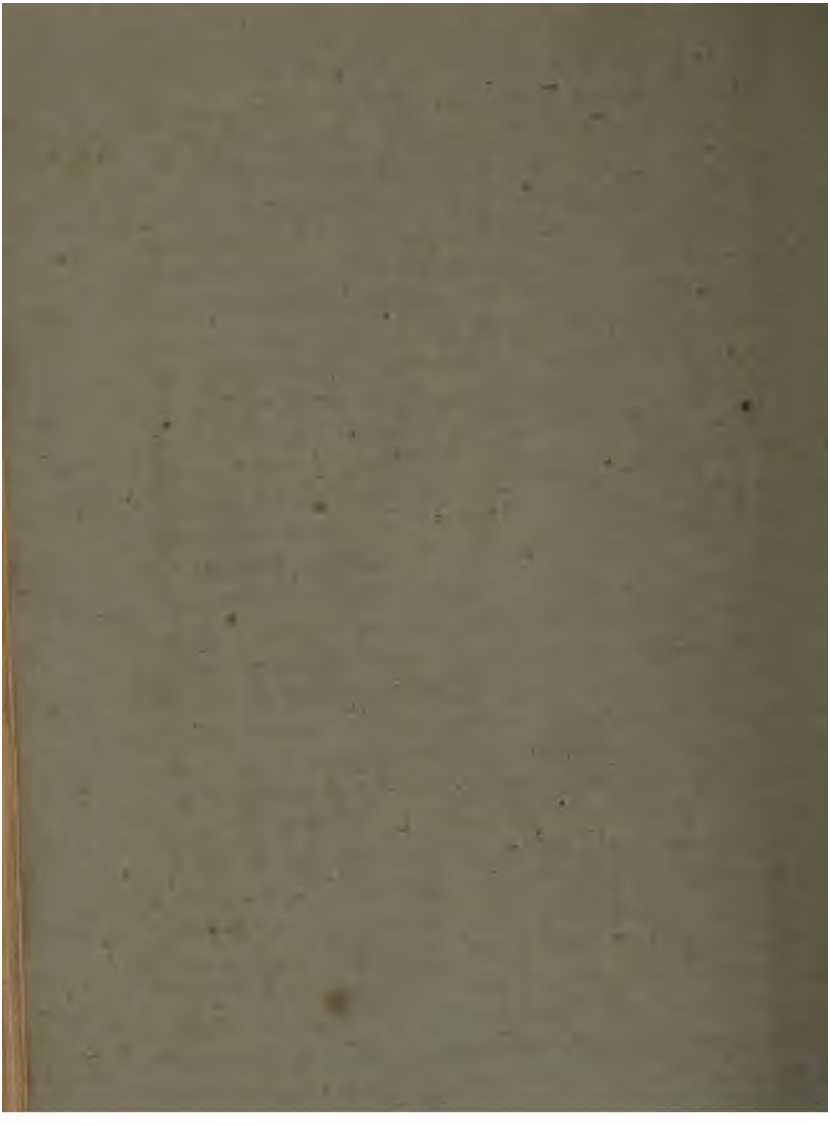
Aber wenn dieses Verfahren auch in einzelnen Fällen — wie in dem angegebenen — vortheilhaft angewandt werden kann; so kann man doch schon aus dem Grunde im Allgemeinen kein sicheres Ergebnifs erwarten, als die Gegenwart des einen Salzes sehr oft hemmend auf die Reduction des andern sein kann, wie bereits mehrere Fälle dieser Art be-

kannt sind. Sicherer daher ist die Anwendung der galvanischen Kette, die nämlich so construirt sein mufs, dafs zum positiven Metalle ein solches angewendet wird, welches nicht das eigentliche Metallsalz, sondern das, welches man in demselben vermuthet, zu reduciren in Stande ist.

Diese Anwendung setzt demnach voraus, dafs das vermuthete Salz aus einem negativern Metall gebildet ist, als das eigentliche, welches in Rücksicht dieser Beimischung geprüft werden soll. Ist hingegen das Umgekehrte der Fall, d. h. soll eine Metallauflösung auf die Gegenwart eines mehr positiven Metalls geprüft werden, so kann dieses in so fern durch galvanische Einwirkung geschehen, als man zuerst durch eine geeignete mittelbare Kette, das eigentliche Metall reducirt, wo dann in der Flüssigkeit das mehr positive aufgelöst bleibt, und nun mehr durch die bekannten Reagenzien leicht entdeckt werden kann, was früher nicht der Fall war.

Ist nun endlich das beigemischte positive Metall von der Art, dafs es ein Superoxyd bildet, so ist es noch leichter dadurch zu entdecken, dafs man die galvanische Kette in zwei abgesonderte Gefäfse stellt, welche mit der Metallauflösung gefüllt sind, und beide getrennte Flüssigkeiten durch einen Metallbogen in Verbindung setzt. Das positive Ende dieses Bogens belegt sich dann mit dem gebildeten Superoxyde. Da jedoch diese Art Ketten nur dann wirksam sind, wenn die Verbindungsbogen aus einem bestimmten Metall, nicht aber aus einem andern gebildet ist, wie oben näher erörtert worden ist, so ist es freilich weit sicherer, wenn statt der einfachen Kette eine Säule, wozu im allgemeinen 4—6 Paar Kupfer-Zinkplatten von 1″ Fläche hinreichend sind, angewandt wird; durch diese kleine Säule können sehr geringe Spuren von Blei
gan entdeckt werden. Um hingegen Spu

Niekel und Kobalt zu entdecken, müssen stärkere Säulen, etwa von 50 Plattenpaaren angewandt werden.

Weit allgemeiner, wie für Metallsalze, kann dieses Verfahren zur Prüfung der Reinheit der Metalle angewendet werden. Man bringt zu diesem Ende das Metall in Berührung mit einem der vorzüglich negativen Metalle wie Gold oder Platin, am besten indem man es mit einem Platin- oder Goldstreifen umwindet, und setzt es einer Säure aus, welche es ruhig, d. h. ohne bedeutende Luftentwickluug aufzulösen im Stande ist; jedoch wird die Säure nur in geringer Menge angewandt, so dafs nur ein kleiner Theil aufgelöst wird. Enthält nun dieses Metall ein anderes mehr negatives, so wird dieses im reducirten Zustande am Platin u. dgl. sich darstellen; umgekehrt enthält es ein mehr positives, so wird anfangs das eigentlich zu prüfende Metall, später hingegen dieses mehr positive am Platin reducirt erscheinen. Natürlich ist der erste Erfolg weit sicherer als der zweite. Vortheilhaft ist auch hier die Anwendung der galvanischen Säulen, deren positiver Pol durch das zu untersuchende Metall, der negative hingegen durch einen Gold- oder Platindrath in die Säure geleitet wird. Auf diese Art ist es mir gelungen, Spuren von Kupfer im Zink, Zinn und Blei, so wie in einer Nickelauflösung, und Spuren von Blei (als Superoxyd) in Kupfer, Zink und Uranauflösung unter Umständen zu entdecken, unter welchen es auf gewöhnlichem chemischen Wege durch die empfindlichsten Reagenzien nicht gut möglich war.

Berlin, gedruckt bei A. W. Hayn.